MONOMERE UND POLYMERE 5.10.15.20 TETRAPHENYL - PORPHINATOEISEN(II)- KOMPLEXE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

MARTIN G. MEZGER

aus Reutlingen

1983

MONOMERE UND POLYMERE 5.10.15.20 TETRAPHENYL-PORPHINATOEISEN(II)-KOMPLEXE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
MARTIN G. MEZGER
aus Reutlingen

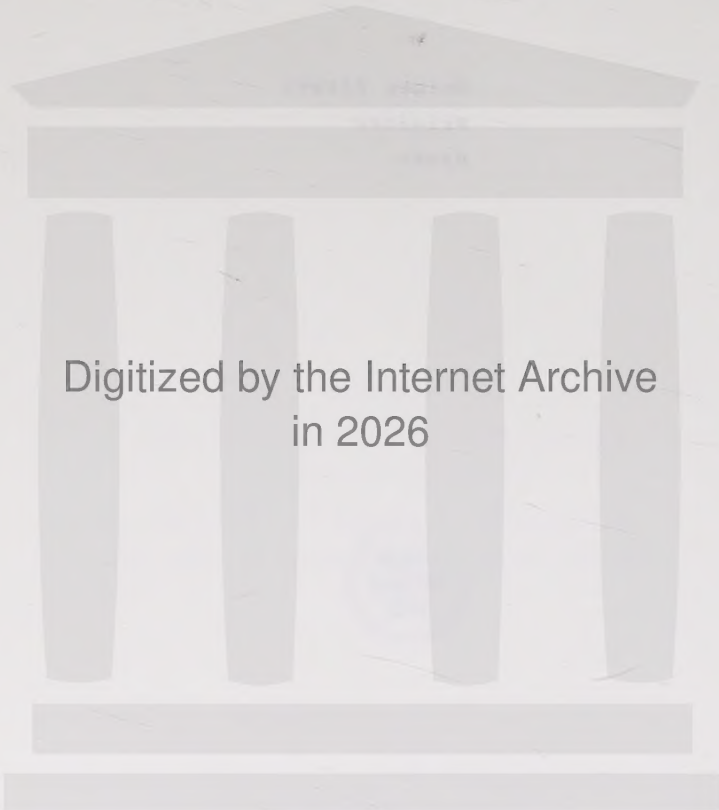
1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1983

Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer

Meinen Eltern
Brigitte
Rieke



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0001

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.2.	Theoretische und praktische Probleme bei der Messung von Leitfähigkeiten an Festkörpern	13
1.3.	Einteilung der eindimensionalen Leiter mit Beispielen	14
1.4.	Metallorganische Polymere	15
1.5.	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	23
1.5.1.	Realisierungsversuche des Konzepts	26
1.5.2.	Gründe für die Variation des Makrozyklus	32
2.	PORPHYRINE	36
2.1.	Allgemeines	36
2.2.	Nomenklatur und Struktur	36
2.3.	Synthesemöglichkeiten für Porphyrine	37
2.4.	Mechanismus der ROTHEMUND-Reaktion	40
2.5.	Struktur von TPP (9)	45
2.6.	Reaktionen der Porphyrine	48
2.7.	Metallporphyrine	49
2.8.	Struktur der Metallporphyrine	50
2.9.	Reaktionen der Metallporphyrine	51
3.	AUFGABENSTELLUNG	53
4.	ERGEBNISSE	55
4.1.	Monomere und polymere Tetraphenylporphinato-eisen(II)-Komplexe mit Pyrazin, 2,6-Dimethyl-pyrazin, 4,4'-Bipyridin, Pyridin, Piperidin und 4,4'-Bispyridylacetylen	55

4.1.1. Methoden zur Darstellung monomerer, bisaxial koordinierter Eisen(II)porphyrinderivate 55

4.1.2. Synthese und Eigenschaften der monomeren $TPPFeL_2$-Komplexe mit L = Pyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 4,4'-Bipyridin, 4,4'-Bispyridylacetylen 60

4.1.3. Struktur von $TPPFe(pyz)_2$ (56) 63

4.1.4. Thermische Eigenschaften der Komplexe (55) - (59) 67

4.1.5. Methoden zur Darstellung der Polymeren $TPPFe(pyz)_n$(60), $TPPFe(bipy)_n$ (61) und $TPPFe(bypac)_n$ (62) 71

4.1.6. TG/DTA-Messungen an den Polymeren (60) - (62) 74

4.1.7. Röntgenbeugungsaufnahmen 76

4.1.8. IR-spektroskopische Untersuchungen 77

4.1.8.1. IR-Spektren der Pyrazinkomplexe $TPPFe(pyz)_2$ (56), $TPPFe(2,6\text{-}Dimepyz)_2$ (57) und $[TPPFe(pyz)]_n$ (60) 78

4.1.8.2. Pyridin-,4,4'-Bipyridin- und 4,4'-Bispyridylacetylenkomplexe 82

4.2. Monomere und polymere Tetraphenylporphinatoeisen(II)-Komplexe mit 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]oktan, Benzylisocyanid und 1,4-Diisocyanobenzol 87

4.2.1. Vorbemerkungen 87

4.2.2. Monomere und polymere TPPFe-dabco-Komplexe 87

4.2.3. Komplexe mit Benzylisocyanid und 1,4-Diisocyanobenzol 90

4.3.	Tetra-p-nitrophenylporphyrin (p-NO_2TPP) als Makrozyklus	93
4.4.	FIR-Spektroskopie	100
4.5.	Massenspektroskopische Untersuchungen	103
4.6.	UV-Spektroskopie	103
5.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	109
5.1.	Vorbemerkungen	109
5.2.	Zur Meßanordnung und Methodik	109
5.3.	Diskussion der Meßergebnisse	111
5.4.	Vergleichende Betrachtung zum Einfluß des Makrozyklus	112
5.5.	Diskussion des Einflusses von Lösungsmittel und Oxidationseffekten auf die Leitfähigkeit	114
6.	ZUSAMMENFASSUNG	117
7.	EXPERIMENTELLER TEIL	121
7.1.	Vorbemerkungen	121
7.2.	Ausgangsverbindungen	122
7.2.1.	5.10.15.20 Tetraphenylporphyrin (9)	123
7.2.2.	Bispyridin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (55)	124
7.2.3.	5.10.15.20 Tetraphenylporphinatoeisen(II) (52)	125
7.3.	Umsetzungen zur Darstellung bisaxialer Monomerkomplexe	125
7.3.1.	Vorbemerkung	125

7.3.2.1. Bispyrazin (5.10.15.20 tetraphenylporphinato) eisen(II) (56) 126

7.3.2.2. Bispyrazin (5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (56) 126

7.3.3. Bis-2,6-dimethylpyrazin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (57) 127

7.3.4. Bis-4,4'-bipyridin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (58) 127

7.3.5. Bis-4,4-bispyridylacetylen(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (59) 128

7.3.5.1. Darstellung von 4,4'-Bispyridylacetylen 128

7.3.5.2. Bis-4,4'-bispyridylacetylen(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (59) 129

7.3.6. Bis-1,4-diazabicyclo[2.2.2] oktan (5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) · 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (63) 129

7.3.7. Bisbenzylisonitril(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (65) 130

7.4. Polymere Tetraphenylporphinatoeisen(II)-komplexe mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 4,4'-Bispyridylacetlyen, 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]oktan und 1,4-Diisocyanobenzol 130

7.4.1. Vorbemerkung 130

7.4.2. μ-Pyrazin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)-eisen(II) (60) 131

7.4.3. μ-4,4'-Bipyridin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (61) 131

7.4.4. μ-4,4'-Bispyridylacetylen(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (62) 132

7.4.5. μ-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (64) 132

7.4.6.	μ-1,4-Diisocyanobenzol(5.10.15.20 tetra-phenylporphinato)eisen(II) (66)	133
7.5.	Darstellung peripher substituierter Porphyrinderivate	134
7.5.1.	5.10.15.20 Tetra-p-nitrophenylporphyrin (67)	134
7.5.2.	Bispyridin(5.10.15.20 tetra-p-nitrophenyl-porphyrinato)eisen(II) (68)	134
7.5.3.	Bispyrazin(5.10.15.20 tetra-p-nitrophenyl-porphinato)eisen(II) (69)	135
7.5.4.	μ-Pyrazin(5.10.15.20 tetra-p-nitrophenyl-porphinato)eisen(II) (70)	136
7.6.	Darstellung eines "gemischt-valenten" Tetraphenylporphinatoeisen(II,III)-Komplexes	136
8.	LITERATURVERZEICHNIS	137

ABKÜRZUNGEN:

bpy	4,4'-Bipyridin
bpyac	4,4'-Bispyridylacetylen
bzNC	Benzylisocyanid
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DMF	N,N-Dimethylformamid
$dmgH^-$	Dimethylglyoximato
$dpgH^-$	Diphenylglyoximato
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
Hp	Allg. Abkürzung für Hemiporphyrazin oder Hp^{2-}
L	Ligand
Δ m	Massenverlust
2,6-Dimepyz	2,6-Dimethylpyrazin
NMP	N-Methylphenazin
Pc	Allg. Abkürzung für Phthalocyanin oder Pc^{2-}
pip	Piperidin
py	Pyridin
pyz	Pyrazin
S	Siemens
T	Temperatur
taa	Allg. Abkürzung für Dibenzotetraaza[14]annulen oder taa^{2-}
TAP	Allg. Abkürzung für Tetraazaporphin oder TAP^{2-}
TBP	Allg. Abkürzung für Tetrabenzoporphin oder TBP^{2-}
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano-p-chinodimethan

Abkürzungen

TG	Thermogravimetrie
TMP	Allg. Abkürzung für 5.10.15.20 Tetramethylporphyrin oder TMP^{2-}
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TPP	Allg. Abkürzung für 5.10.15.20 Tetraphenylporphyrin oder TPP^{2-}
TPPFe	5.10.15.20.Tetraphenylporphinatoeisen(II)
TTF	Tetrathiafulvalen

1. EINLEITUNG

Obwohl KAMMERLING-ONNES das Phänomen, daß viele Metalle unterhalb einer bestimmten Temperatur ihren elektrischen Widerstand verlieren und supraleitend werden, schon im Jahre 1913[1] entdeckte, dauerte es doch nahezu 5 Jahrzehnte bis BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER diesen Effekt mit einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklären konnten[2]. Nach mehr qualitativen Überlegungen von FRÖHLICH[3] sollte die Übergangstemperatur T_c, unterhalb welcher die Supraleitfähigkeit auftritt, umgekehrt proportional zur Wurzel der Atommasse sein:

$$T_c \propto m^{-1/2}$$

Die höchsten bisher erreichten Übergangstemperaturen wurden bei den Legierungen des Typs A_3B mit ß-Wolframstruktur mit A = Nb und B = Sn (T_c = 18,2 K); Ge (T_c = 23,2 K) gefunden[4]; die Atome A bilden dabei lange, orthogonale Ketten, deren Koppelung untereinander und mit den B-Atomen die hohe Sprungtemperatur bewirkt; für die Verbindung Nb_3Si wurde aufgrund des leichten Si-Atoms eine T_c von > 30 K vorhergesagt[5].

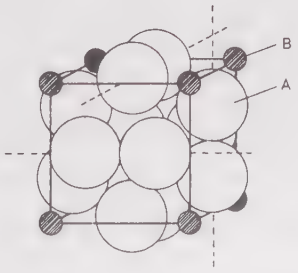
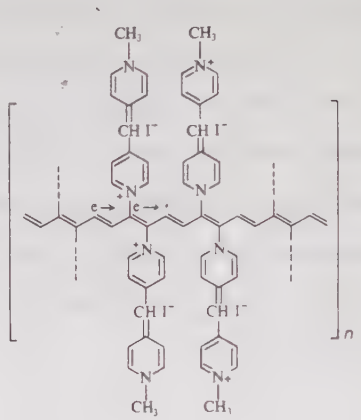


Abbildung 1:
Elementarzelle der ß-Wolframstruktur (A15-Struktur) binärer Verbindungen A_3B. Die gestrichelten Linien geben die Richtungen der 3 orthogonalen Ketten der A-Atome.

Zu einer wesentlich höheren Übergangstemperatur sollte man kommen, folgt man einem Konzept, das von LITTLE[6] im Jahre 1964 vorgestellt wurde:

Abbildung 2:
Das von LITTLE vorgeschlagene Modell eines Excitonenleiters



Die Modellsubstanz besteht aus einem durchkonjugierten Polyengrundgerüst mit Cyaninseitengruppen. Diese Seitengruppen führen durch ihre Polarisierung zu einer Wechselwirkung mit den Elektronen des Grundgerüsts; die wesentlich geringere Masse der, die Wechselwirkung verursachenden Elektronen führt dazu, daß der Übergang Supraleiter ⟶ Normalleiter im Idealfall über 2200 K liegen sollte. Der Elektron-Exciton-Wechselwirkung genannte Effekt konnte jedoch noch bei keinem bisher synthetisierten System beobachtet werden und ist immer noch umstritten[7]. LITTLE's Aussage und das Bemühen der Chemiker, ein "Schattenperiodensystem der organischen Chemie"[8] aufzustellen, führten zu einer lebhaften Entwicklung der, ihrer elektrischen und

z.T. optischen Eigenschaften wegen sogenannten "synthetischen Metalle"[9].

Die vorläufige Krönung dieser Entwicklung bestand in der 1980 entdeckten Supraleitfähigkeit von Substanzen der Zusammensetzung $(TMTSF)_2X$ mit X = oktaedrisches, symmetrisches Anion wie PF_6^-, AsF_6^- oder einem tetraedrischen, symmetrischen Anion wie ClO_4^- unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen[10a-d].

Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet der "organischen Metalle"[57d], "synthetische Metalle"[9] oder "Molekulare Metalle"[57k] genannten Verbindungen macht sich durch die ständig steigende Zahl an Übersichtsartikeln[11-56], Konferenzberichten[57a-p], Monographien[58a,b] und einer eigenen Zeitschrift bemerkbar[59].

Bevor auf die unterschiedlichen Systeme eingegangen wird, soll ein kurzer Abriß über die elektrischen Eigenschaften fester Körper folgen.

1.1. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern[60]

Mit dem Auffinden von Supraleitfähigkeit bei $(TMTSF)_2X$[10] überstreichen organische Verbindungen nun die ganze bekannte Skala der Leitfähigkeit, die von den Isolatoren ($\sigma < 10^{-14}$ $S \cdot cm^{-1}$, z.B. Anthracen, Teflon, Polystyrol) über die Halbleiter ($\sigma > 10^{-14} S \cdot cm^{-1} - 10^{2} S \cdot cm^{-1}$, z.B. cis und trans Polyacetylen, DNS, Bereich der klassischen Halbleiter Ge und Si) zu den "metallisch" leitenden Verbindungen

($\sigma > 10^2 S \cdot cm^{-1} - 10^7 S \cdot cm^{-1}$; z.B. NMP/TCNQ, TTF/TCNQ) und den "Supraleitern unter bestimmten Bedingungen" (Druck, Temperatur) ($\sigma > 10^{20} S \cdot cm^{-1}$; $(SN)_x$, $(TMTSF)_2X$) reicht.*
Im folgenden Abschnitt werden die gegensätzlichen und gemeinsamen Eigenschaften von Metallen, klassischen Halbleitern und organischen Leitern einander gegenübergestellt:

Bringt man bei der Bildung eines "Metallkristalls" die isolierten Atome einander näher, so kommt es zu einer Überlappung der Atomorbitale der äußeren Elektronen; werden N Atome kombiniert, entstehen N "Molekülorbitale", wobei die eine Hälfte eine höhere Energie und die andere Hälfte eine niedrigere Energie als die ursprünglichen Atomorbitale besitzt; es entsteht ein "Bündel" von Energieniveaus.

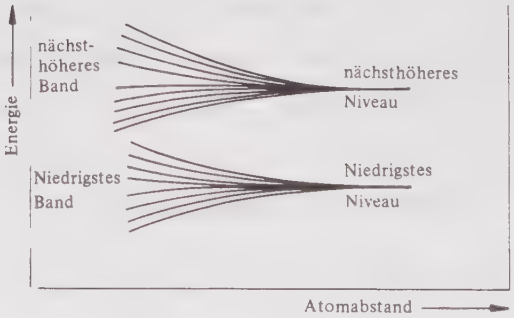


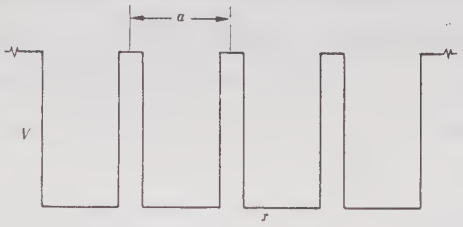
Abbildung 3:
Verbreiterung der Energiezustände von isolierten Atomen (rechts) zu Energiebändern in Metallen (links)

---

* Der Kurzbegriff Leitfähigkeit bezeichnet dabei die "spezifische elektrische Leitfähigkeit" σ , was dem Kehrwert des spezifischen Widerstands entspricht (Einheit:Siemens$\cdot cm^{-1} = S \cdot cm^{-1} = \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) 61)

Da die Energieniveaus im Vergleich zu kT relativ dicht beieinanderliegen, kann man von einem kontinuierlichen Energieband sprechen. Untersucht man quantitativ die Frage, wie die Elektronenbewegung durch die Metallatome bzw. die Atomrümpfe beeinflußt wird, so muß man zur Vereinfachung auf ein eindimensionales Metallmodell zurückgreifen. KRONIG und PENNEY lösten die Schrödingergleichung für Elektronen in einem periodischen, eindimensionalen Potentialkasten.

Abbildung 4:
Kronig-Penney-Modell des periodischen Gitterpotentials



Ist $\psi_o(x)$ die Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronenbewegung im potentialfreien Raum ($V(x) = 0$), so muß die Lösung für die Bewegung in einem Potential mit der Periode a ($V(x) = V(x+a)$) ein Produkt aus $\psi_o(x)$ und einer Funktion u(x) sein, die selbst periodisch in a ist. Für die Lösung macht man den Ansatz: $\psi(x) = \psi_o(x)u(x)$. Die Funktion $\psi_o(x)$ beschreibt dabei den ortsabhängigen Teil einer laufenden Welle und kann durch eine sin- oder cos-Funktion dargestellt werden; die laufende Welle charakterisiert also die ungestörte Wellenbewegung des Elektrons.

Bei Anwesenheit eines periodischen "Störpotentials" wird aus der ungestörten eine modulierte Wellenbewegung. Dies heißt: die Eigenfunktion des Elektrons besitzt die Periodizität eines Kristallgitters, dessen Gitterpunkte als Störstellen wirken. Aus diesem Grund können z.B. nur Elektronen mit ganz bestimmter Wellenlänge einen Kristall durchdringen. Wenn nun aber die Elektronenbewegung in einem periodischen Potential auf bestimmte Wellenlängen eingeschränkt ist, sind andererseits nur ganz bestimmte Energiezustände erlaubt; diese sind so zusammengedrängt, daß sie Energiebänder ergeben, die durch Energielücken getrennt sind. Eine qualitative Darstellung dieses Ergebnisses zeigt Abbildung 5.

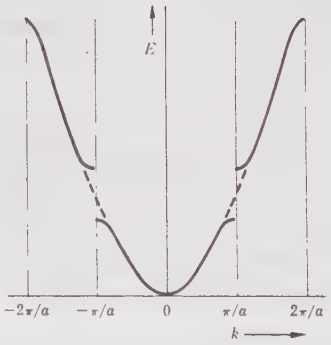


Abbildung 5:
E(k)-Kurve mit Energiediskontinuitäten bei $k = \pm \frac{n\pi}{a}$

Für potentialfreie Elektronen gilt: $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, wobei k alle Werte von 0 bis ∞ annehmen kann; ein periodisches Potential bewirkt nun Energielücken bei ganz bestimmten Werten des Wellenzahlvektors k, im Bild des Wasserstoff-

atoms entsprechen diese Energielücken den Energiebereichen zwischen den diskreten erlaubten Energieniveaus.
Die erlaubten Energiebänder in der k-Darstellung werden auch Brillouinzonen genannt; die beiden ersten Brillouinzonen für das eindimensionale Kronig-Penney-Modell sind in Abbildung 5 gezeichnet, die erste Zone liegt im Bereich zwischen $k = -\pi/a$ und $k = \pi/a$; die zweite Zone zwischen $k = -2\pi/a$ und $k = -\pi/a$ sowie zwischen $k = \pi/a$ und $k = 2\pi/a$.
Geht man nun zu einem dreidimensionalen Modell über, so bekommt man im k-Raum eine dreidimensionale Zonenstruktur (Brillouinfigur); aus den Energiekurven in Abbildung 5 werden dabei Energieflächen (Abbildung 6).

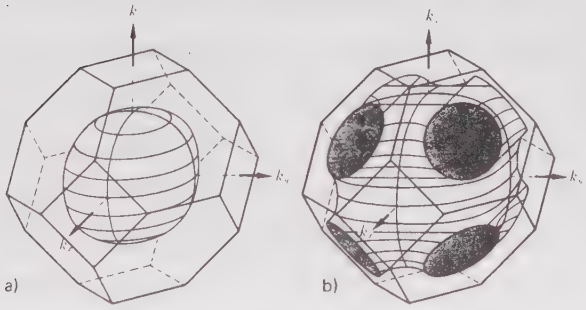


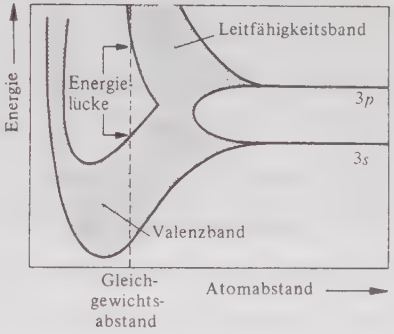
Abbildung 6:
Die erste Brillouinzone eines kub.-flz. Gitters mit Energieschichtlinien für a) frei bewegliche Elektronen im Zoneninneren und b) Elektronen nahe der Zonengrenze

Die Energieflächen werden dabei graphisch durch Linien gleicher Energie dargestellt. Die schrittweise Besetzung der Energieniveaus innerhalb einer Brillouinzone läßt sich dabei gut verfolgen. Abbildung 6a zeigt die Besetzung in der Nähe des Zonenzentrums, die Elektronen sind frei beweglich (Elektronengas). Je mehr Elektronen nun hinzukommen, umso näher kommen die besetzten Energieflächen den Zonengrenzen und berühren sie letztlich. Da aber die Energieflächen die Zonengrenze nicht überschreiten können, werden die kugelförmigen Energieflächen immer mehr verzerrt und gegen die Zonengrenze gepresst. Die Elektronen in der Nähe von Zonengrenzen verhalten sich nicht mehr wie freie Elektronen. An Hand der Brillouinfiguren lassen sich zwei charakteristische Energiesituationen unterscheiden: 1) alle Punkte in einer zweiten Brillouinzone haben durchweg eine höhere Energie als die Punkte in der ersten Zone; 2) einige Punkte in der zweiten Zone haben eine geringere Energie als Punkte in der ersten Zone; dadurch können Elektronen von der einen Zone in die andere gelangen, ohne dabei eine Energielücke überspringen zu müssen.

Mit Hilfe dieser beiden Situationen kann das unterschiedliche elektrische Verhalten von Metallen und Isolatoren erklärt werden: Metalle sind immer gute elektrische Leiter, da entweder ihre erste Zone nicht vollständig mit Elektronen besetzt ist oder eine Überlappung zwischen der ersten und zweiten Brillouinzone existiert. Bei Isolatoren ist die

erste Zone vollständig besetzt und von der zweiten Zone durch eine große Bandlücke getrennt. (> 5 eV)
Abbildung 7 zeigt das Energiebandschema eines klassischen Halbleiters (hier: Si). Bei der Verringerung des Atomabstandes überlappen sich dabei die Valenzorbitale, die s- und p-Energieniveaus werden breiter und ergeben schließlich Bänder.

Abbildung 7:



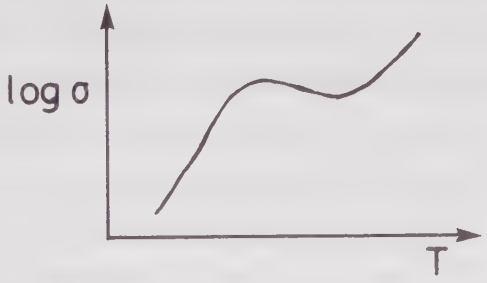
In der Nähe des tatsächlichen Atomabstandes (Gleichgewichtsabstand) überschneiden sich die beiden Energiebänder und die Atomorbitale werden dann am besten durch vier gleichwertige sp^3-Hybridorbitale beschrieben, in denen alle Valenzelektronen untergebracht werden können. In den reinen Halbleiterkristallen ist somit das niedrigere Valenzband voll besetzt, während das darüberliegende, Leitfähigkeitsband genannte, Energieniveau leer ist; dies gilt jedoch nur bei T = O K und reinen fehlerfreien Kristallen. Die sogenannte Eigenleitung tritt auf bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt, bei der durch Phononen bzw. durch einen Photon/

Phononen-Prozeß Elektronen so angeregt werden können, daß die ihnen zugeführte Energie ausreicht, die Bandlücke zu überwinden. Sowohl die angeregten Elektronen im Leitfähigkeitsband als auch die im Valenzband zurückgebliebenen "Löcher", Defektelektronen genannt, tragen zur Gesamtleitfähigkeit des Systems bei, es liegt ein sogenannter intrinsischer Halbleiter vor. Reale Substanzen sind jedoch unrein: hochgereinigtes Ge z.B. enthält ein Fremdatom auf 10^{10} Eigenatome; in hochgereinigten, vierfach sublimierten Phthalocyanineinkristallen liegt das Verhältnis noch ungünstiger: $1:10^{5}$ [62]. Sind die Verunreinigungen nur schwer zu ionisieren, so tragen sie im Verhältnis zur intrinsischen Leitfähigkeit nur wenig zur Gesamtleitfähigkeit bei. Verunreinigt (dotiert) man einen Halbleiter jedoch mit einer elektronenanziehenden (Akzeptor, p-Dotierung) oder einer elektronenliefernden (Donor, n-Dotierung) Substanz, so erzeugt man im zweiten Fall ein Donorniveau, das energetisch unterhalb der Kante des Leitfähigkeitsbands liegt, sodaß bereits eine geringe Anregungsenergie in der Lage ist, aus diesem Donorniveau ein Elektron in das Leitfähigkeitsband anzuheben. Im ersten Falle bilden sich Akzeptorniveaus aus, die energetisch über dem Valenzband liegen und durch Elektronen aus diesem besetzt werden können. Im Valenzband bleibt somit ein positiv geladener Zustand, ein "Loch", zurück, das dadurch wandert, daß ein diesem Bereich benachbartes Elektron in dieses Loch fällt und nun seinerseits ein solches zurückläßt: es resultiert ein Ladungstransport, als ob eine positive

Ladung gewandert wäre.

Die Donor bzw. Akzeptorniveaus liegen energetisch so günstig, daß sie bereits bei Temperaturen zur Wirkung kommen, bei denen der intrinsische Übergang aufgrund der größeren Energielücke noch nicht stattfindet. Die durch die Dotierung verursachte "extrinsische" Leitfähigkeit steigt mit steigender Temperatur zunächst an, bis alle Dotierungsniveaus geleert (n) bzw. besetzt (p) sind, danach nimmt σ mit steigender Temperatur wieder ab, da die Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher durch Gitterschwingungen herabgesetzt wird; ein steiler Anstieg von σ tritt ein, wenn der Übergang zum intrinsischen Leitfähigkeitsmechanismus erreicht wird. (Abbildung 8)

Abbildung 8:



Die für Metalle und die klassischen Halbleiter gültigen Modelle treffen im Prinzip, wenn auch mit Einschränkungen, auf die organischen Leiter zu:

- die Aussage, daß eine Substanz dem Bändermodell gehorcht, sagt noch nichts über die Größe der Leitfähigkeit σ aus,

die allgemein aus der Summe der Produkte der Anzahl n_i der einzelnen Ladungsträger $z_i \cdot e$ und ihren Beweglichkeiten μ_i resultiert:

$$\sigma_i = \Sigma [z_i \cdot e \cdot n_i \cdot \mu_i]$$

Unter der Beweglichkeit eines Ladungsträgers versteht man den Betrag seiner Driftgeschwindigkeit in einem elektrischen Feld der Feldstärke Eins: $\mu = |\vec{v}| E^{-1}$. Metalle haben eine Ladungsträgerkonzentration in der Größenordnung von $10^{23} \cdot cm^{-3}$, Halbleiter eine solche zwischen 10^{13} und $10^{18} \cdot cm^{-3}$; hingegen können die Beweglichkeiten in den Halbleitern 10 - 1000 mal größer sein als in den Metallen (~ 50 $cm^2/Vsec$)[63]. In den meisten organischen Halbleitern liegt die Beweglichkeit jedoch unter 5 $cm^2/Vsec$, woraus sich eine mittlere freie Weglänge des Ladungsträgers zwischen 10 und 100 pm ergibt, sodaß zur Überwindung der Potentialbarriere der intermolekularen Abstände ein thermisch aktivierter Prozeß, das sogenannte "hopping", herangezogen wird. Die andere Möglichkeit zur Überwindung der Potentialbarriere besteht darin, daß die Ladungsträger (hier meist Elektronen) die Barriere durchtunneln; dieser Prozeß ist ebenfalls thermisch aktiviert.[60]

1.2. Theoretische und praktische Probleme bei der Messung von Leitfähigkeiten an Festkörpern

Während bei Metallen und den klassischen Halbleitern die Leitfähigkeit unabhängig von der Richtung der kristallographischen Achsen ist (Isotropie), findet man bei den meisten einkristallinen, organischen Festkörpern eine starke Anisotropie der Leitfähigkeit bis zu 10^5, d.h. in einer bestimmten Richtung ist die Leitfähigkeit um den Faktor 10^5 größer als in den anderen Richtungen, man nennt diese Stoffe daher auch 1-dimensionale Leiter. Handelt es sich um keine Einkristalle mehr, sondern um mikrokristalline Pulver, so wird dieser Effekt durch die meist isotrope Verteilung der Kristallite im Pulver wieder aufgehoben. Als zusätzlich schwer zu beurteilende Größe kommt hier noch der Widerstand zwischen den einzelnen Kristalliten hinzu, der von der Korngröße und den mechanischen Eigenschaften des Materials abhängig ist, der Gesamtwiderstand eines solchen Systems wird von der Komponente mit der kleinsten Leitfähigkeit bestimmt.
Überträgt man die Beobachtung JOFFE's[64], wonach etliche der herkömmlichen Halbleitersubstanzen ihre Halbleitereigenschaften auch nach der Schmelze behalten; d.h. das Zustandekommen der Bandstruktur nicht notwendigerweise auf einer Fernordnung beruhen muß, auf die organischen Halbleiter, insbesondere solche mit Polymeraufbau, so sollten demnach schon kleine, geordnete Bereiche bzw. kurze Polymerketten ausreichen, um ein Band zu erzeugen.

Für verschiedene Systeme konnte gezeigt werden, daß die Aktivierungsenergien und die Leitfähigkeiten sowohl der Einkristalle als auch der daraus gewonnenen Pulver in den gleichen Größenordnungen liegen, dies trifft jedoch nur auf Stoffe mit nicht zu hohen Leitfähigkeiten zu[60]. Einkristalle der gut leitenden Verbindung $PcNiI_{1,0}$ zeigen Werte der Raumtemperaturleitfähigkeit zwischen 260 und 750 $S \cdot cm^{-1}$ [65] mit einem negativen Temperaturkoeffizienten; das daraus hergestellte Pulver hat einen positiven Temperaturkoeffizienten und leitet rund um den Faktor 10^2 schlechter als der Einkristall, was verursacht werden kann durch Korngrenzenwiderstände, Erzeugung von Haftstellen. Für pulverförmige Substanzen, deren Leitfähigkeit nicht unter 0,1 $S \cdot cm^{-1}$ liegt, kann mittels der Voltage-Short-Compaction-Methode[66] dieses Fehlverhalten teilweise ausgeglichen werden.

1.3. Einteilung der eindimensionalen Leiter mit Beispielen

Eine Klassifizierung der eindimensionalen Leiter läßt sich nach EPSTEIN und MILLER[34] mittels der Temperaturabhängigkeit, der Leitfähigkeit d.h. nach physikalischen Gesichtspunkten, vornehmen. Übersichtlicher und für den Praktiker handhabbarer ist eine Einteilung nach strukturellen Merkmalen; anhand einiger exemplarischer Vertreter soll dies veranschaulicht werden:

1) Polymere mit konjugierten Doppelbindungen und/oder Dreifachbindungen (Polyene, Polyenine)
cis/trans-Polyacetylen[67], Polyparaphenylen[69], Polypyrrol[69], Polyparaphenylensulfid[70], Polydiacetylen[71]

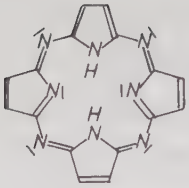
2) Charge-Transfer-Komplexe (Donor-Akzeptorkomplexe):
Man unterscheidet dabei zwischen Komplexen, in denen der Akzeptor aus einem elektronenanziehenden, anorganischen Molekül (z.B. I_2) besteht wie in $(TMTSF)_2X$[10] ($X = PF_6^-$, AsF_6^-); Perylen·I_3[72] und solchen, in denen sowohl Donor als auch Akzeptor aus organischen Substanzen bestehen wie z.B. TTF·TCNQ[73]

3) Metallorganische Polymere
Auf einige Vertreter wird in Kapitel 1.4. näher eingegangen.

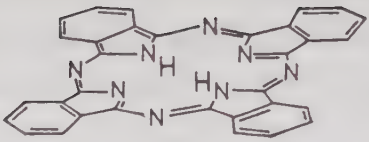
4) Anorganische Polymere
Polyschwefelnitrid[32], Verbindungen vom Typ der Krogmann'schen Salze ($K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 2,6\ H_2O$)[74,75]

1.4. Metallorganische Polymere

Umfassende Darstellungen der bisher bekannten metallorganischen Polymere finden sich bei WÖHRLE[76] und IBERS et al.[77]. Von den darin abgehandelten Substanzklassen soll im Folgenden nur auf einige Vertreter der Derivate des Tetraazaporphins (TAP) (1) und Porphins (2) eingegangen werden.



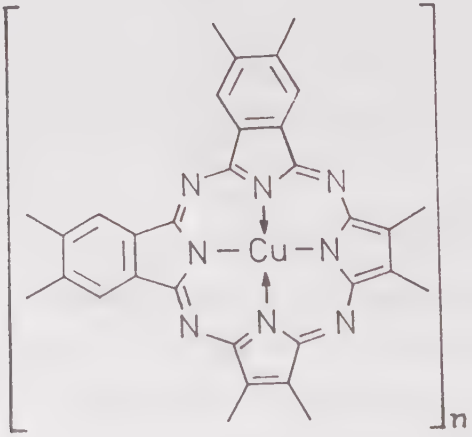
1



3

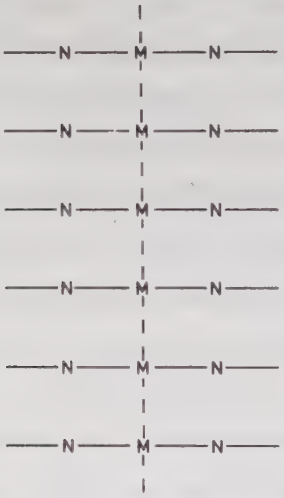
Das bekannteste und meist untersuchte Derivat von 1 ist das Phthalocyanin (Pc)(3),das, bedingt durch synthetische und strukturelle Variationsmöglichkeiten sich in zwei Gruppen einteilen läßt:

1) Flächenpolymere (Abbildung 9)



2) Stapelpolymere

mit a) Metall-Metall-Kontakt (Abbildung 10)



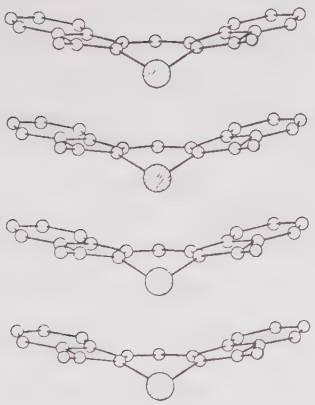
Als Bausteine für die in Abbildung 10 gezeigte Struktur sind als planare vierzähnige Makrozyklen neben Pc (3) die Porphinderivate Oktaethylporphyrin (OEP) (4), Tetrabenzporphyrin (TBP) (5) Oktamethyltetrabenzporphyrin (OMTBP) (6) und Tetramethylporphyrin (TMP) (7) verwendet worden. Als Zentralmetall eignen sich vor allem solche, die neben ihrer Tendenz zur Ausbildung quadratisch planarer Komplexe noch über geeignete Orbitale verfügen, um eine Metall-Metall-Wechselwirkung zustandekommen zu lassen. Diese Forderung wird von Nickel gut erfüllt, dessen d_{z^2}-orbitale dafür

sorgen, daß in allen oben geschilderten Makrozyklusmetallkomplexen eine lineare Anordnung von Ni-Atomen auftritt; diese Ni-Ni-Kette läßt sich als eindimensionaler Ausschnitt aus dem Metall betrachten, in dem die koordinierenden Makrozyklen als Isolierung fungieren. Die, soweit bekannten, Ni-Ni-Abstände (NiTMP 564,8 pm; NiOEP 761,7 pm) sind jedoch, verglichen mit denen des Metalls (247,4 pm[79]) sehr groß - die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Komplexe liegen im Bereich von Isolatoren (10^{-12} S·cm^{-1}). Eine drastische Erhöhung der Leitfähigkeit erzielt man durch die partielle Oxidation dieser Verbindungen mit Jod, die erhaltenen Einkristalle zeigen die gleiche Struktur wie in Abbildung 10, die Ni-Ni-Abstände (und somit auch die Abstände der Makrozyklen) liegen zwischen 320 pm und 370 pm ($NiPc(I)_{0,33}$ 324,4 pm σ_{RT} ~ 260-750 S·cm^{-1}; $NiTBP(I_3)_{0,33}$ 321,7 pm σ_{RT} ~ 150-340 S·cm^{-1}; $NiTMP(I_3)_{0,33}$ 346,6 pm σ_{RT} ~ 40-280 S·cm^{-1}; $NiOMTBP(I_3)_{0,36}$ 377,8 pm σ_{RT} ~ 4-16 S·cm^{-1})

Die Kristallstrukturdaten von $NiPc(I_3)_{0,33}$ zeigen, daß die Pc-Einheiten entlang der Stapelachse um jeweils 39,5° gegeneinander verdreht sind. Die I_3^--Einheiten liegen als fehlgeordnete Ketten parallel zu den NiPc-Stapeln; die partielle Oxidation durch das Jod findet am Makrozyklus statt. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei allen diesen Materialien ist bis zu relativ tiefen Temperaturen metallisch (~ 20 K)[81], unterhalb dieser Temperatur halbleiterähnlich.

Daß das Metall nur als Brückenbildner, d.h. zur Erzeugung der gewünschten Struktur, dient, zeigt sich beim Vergleich mit der isostrukturellen Verbindung Bis(diphenylglyoximato-nickel) (I)[80] (8) (σ_{RT} = 2,3 · 10^{-3} S·cm^{-1}).

Einen Ladungstransport nicht über den Makrozyklus, sondern vermittels des Metalls wird bei der monoklinen Modifikation des PbPc diskutiert: das große Pb^{2+}-Ion sitzt nicht mehr in der Ebene des Pc-Gerüsts, sondern verformt es dergestalt, daß das Pb um 40 pm über der Ebene sitzt. Der Pb-Pb-Abstand beträgt 373 pm, nur unwesentlich länger als im Metall (348 pm[83]).



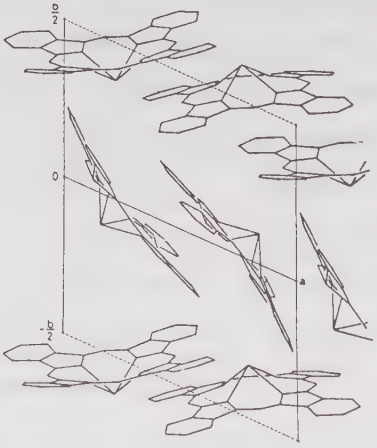


Abbildung 11a:

PbPc monokline Form

Abbildung 11b:

PbPc trikline Form

Die trikline Modifikation des PbPc (Abbildung 11b) hat, bedingt durch die Struktur ohne Pb-Pb-Kontakte, mit $\sim 10^{-12} S \cdot cm^{-1}$ eine um 8 Größenordnungen kleinere Leitfähigkeit als die monokline Form[82].

Die gewünschte lineare Anordnung in den bisher beschriebenen Komplexen ist von vielen Faktoren abhängig, da die ordnenden Kräfte relativ schwach sind, so daß je nach Temperatur, Lösungsmittel und Kristallisierbedingungen unterschiedliche, nichtgestapelte Modifikationen auftreten können.

mit b) Metall-Ligand-Metall-Kontakt

Der gewünschte Stapelaufbau läßt sich erzwingen, wenn zwischen den Metallatomen der Makrozyklen solche Brückenliganden eingebaut werden, die die Metallatome durch chemische Bindungen verknüpfen (Abbildung 12). Von KENNEY und Mitarbeitern wurden bereits 1960 die Polymere der Zusammensetzung $[PcMX]_n$ mit M = Si,Ge,Sn; X = O^{2-} [84] dargestellt; die elektrischen Leitfähigkeiten der undotierten Substanzen jedoch erst von WÖHRLE an diesen und den analogen Komplexen mit 5.10.15.20 Tetraphenylporphyrin (TPP) (9) als Makrozyklus $[TPPMX]_n$ (M = Ge,Sn; X = O^{2-}) gemessen[85]; die Messung an ioddotierten $[PcMO]_n$-Proben wurde von MARKS durchgeführt[86].

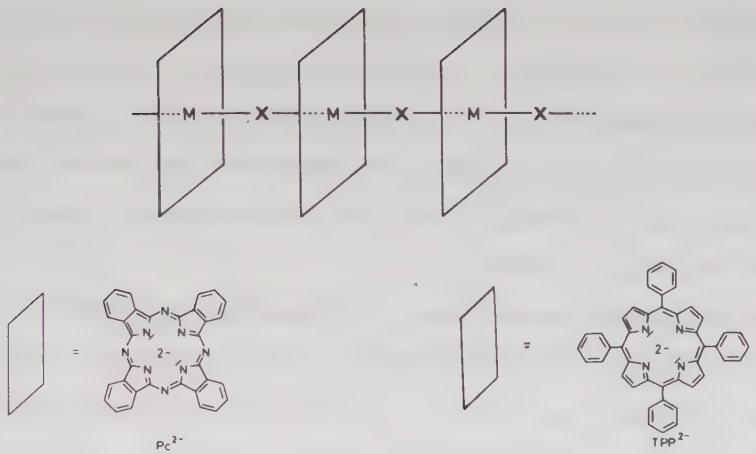


Abbildung 12:

Eindimensional polymerisiertes $[PcMX]_n$ und $[TPPMX]_n$

Die undotierten, polykristallinen Pulver weisen bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten zwischen 10^{-10} und 10^{-7} S·cm^{-1} auf [85,86], während die dotierten Verbindungen Leitfähigkeiten bis 1.4 S·cm^{-1} zeigen[87,88,89].

Ähnliche Ergebnisse werden auch für die isoelektronischen Verbindungen $[PcAlF]_n$, $[PcGaF]_n$ und $[PcCrF]_n$ im undotierten und dotierten Zustand gefunden[92-97]. Die polymere Struktur dieser Verbindungen wurde durch Röntgenstrukturanalyse an $[PcGaF]_n$-Einkristallen bewiesen[98]. Die $[PcGaF]_n$-Struktur

besteht aus einer vollkommen linearen Anordnung der Ga-F-Ga-Brücken (180°) und identischen Ga-F-Abständen (193,6 pm). Die höchste Leitfähigkeit in den Polymeren mit Fluor als Brückenatom wurde an polykristallinem $[PcAlFI_{3,4}]_n$ gemessen (σ_{RT} = 5 $S \cdot cm^{-1}$). Die Pulverleitfähigkeiten der Proben zeigen Halbleitercharakteristik, die Aktivierungsenergien liegen im Bereich 0,02 - 0,05 eV.

Die bisher beschriebenen $[PcMX]_n$-Polymere sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Die Dotierungen müssen deshalb in heterogener Phase (z.B. gelöstes Iod und suspendiertes Polymer) erfolgen. In homogener Phase läßt sich dotieren, wenn die Polymere durch Einführung von vier voluminösen t-Butylgruppen pro Pc-Ring löslich gemacht werden. Die Leitfähigkeiten dieser $[(t\text{-}Bu)_4PcMO]_n$-Polymeren (M = Si^{4+}, Ge^{4+}) erfahren nach Ioddotierung ebenfalls eine Steigerung auf 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$ [99-102]. Wie in PcNiI können in allen dotierten Verbindungen des $[PcMX]_n$-Typs organische Radikalkationen mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Eignung des oxidierten Pc-Ringsystems als Makrozyklus zur Erzielung guter Leitfähigkeiten wird durch Rechnungen bestätigt[103]. Für den Elektronentransport in den dotierten Pc-Stapeln werden die kurzen Pc-Pc-Abstände und die daraus resultierende π-π - Wechselwirkung verantwortlich gemacht[87,92]. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, daß, beim Ersatz der, das Rückgrat der Struktur bildenden Brückenatome Sauerstoff bzw. Fluor

gegen den weniger elektronegativen Schwefel, im Falle des $[PcGeS]_n$-Polymers nur eine unwesentliche Steigerung der Leitfähigkeit ($\sigma_{RT} = 2 \cdot 10^{-9} S \cdot cm^{-1}$) festzustellen ist[104]. Dotierungsversuche blieben ohne Erfolg, insbesondere die Verwendung von Iod als Dotierungsmittel führte wie beim $[PcSnO]_n$ zu einer Zerstörung des Polymers[104,101].
Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verbindungen soll die Leitfähigkeit in dem in Kapitel 1.5. vorgestellten Konzept entlang der Achse Metall-Brückenligand-Metall erfolgen.

1.5. Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters

Das von M. HANACK, F.F. SEELIG und J. STRÄHLE vorgestellte Konzept[105] eines eindimensionalen Leiters zeichnet sich durch die große Anzahl an Variationsmöglichkeiten der strukturellen Realisierung aus. Das Gesamtmolekül läßt sich aus drei voneinander unabhängigen Teilen aufbauen: (Abbildung 13)

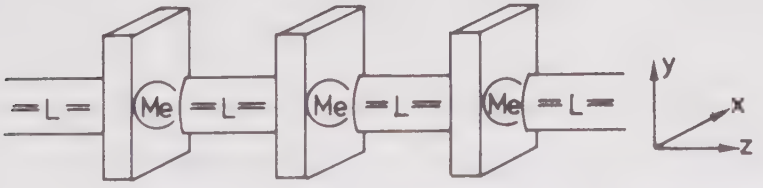


Abbildung 13:
Strukturprinzip eines neuartigen eindimensionalen Leiters

1) einem Metall, das sich in pseudooktaedrischer Umgebung befindet, die aus
2) vier gleichartigen Liganden oder einem vierfach, planar koordinierenden Ringsystem und
3) einem linearen, transständigen, zweizähnigen Brückenliganden, der jedoch nicht chelatisierend wirkt, gebildet wird. Der zweizähnige Ligand soll dabei ein durchkonjugiertes π-System besitzen.

Nach Extended-Hückel-Berechnungen von F.F.SEELIG[106] an einer Modellverbindung mit Fe^{2+} als Zentralatom, dem TAP-Dianion(1) als vierfach koordinierendem Ringsystem und Acetyliddianion (C_2^{2-}) als Brückenligand sollten Polymere obiger Zusammensetzung (Abbildung 14) aufgrund der errechneten Bandstruktur und Besetzung Leitfähigkeit zeigen.

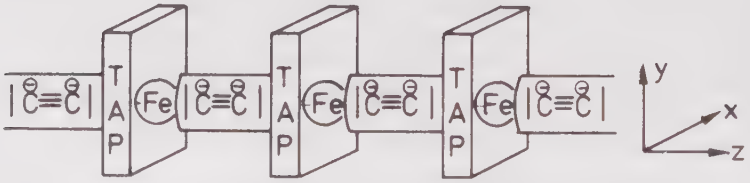


Abbildung 14:
$[TAPFeC_2]_n^{2n-}$, Modellverbindung eines eindimensionalen organischen Leiters

Der Ladungsausgleich im polymeren $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ (10) wird durch 2n-Kationen außerhalb der Polymerkette erreicht.

Die Bandstruktur des Polymers 10 resultiert aus der Überlappung symmetriegeeigneter Orbitale der drei, das Molekül aufbauenden, Komponenten. Betrachtet werden die irreduziblen Darstellungen des zur Punktgruppe C_{4v} gehörenden Polymers. Als wichtigste Änderung bei der Symmetrieerniedrigung von D_{4h} nach C_{4v} bei der Bildung des Polymers tritt dabei bei TAP(1) bei allen Symmetrierassen eine Vermischung von σ- und π-Orbitalcharakter auf. Die σ-MO's von C_2^{2-} können dann mit a_1, die π-MO's von C_2^{2-} mit e korreliert werden. Da bei C_2^{2-} keine anderen Orbitale der Rassen a_2, b_1 und b_2 mehr existieren, verhalten sich die einzelnen MO's von TAP(1) mit diesen Rassen wie in einem isolierten Molekül. Vom σ-Gerüst des TAP(1) liefern die einsamen Elektronenpaare an den, dem Eisen benachbarten, Stickstoffatomen einen wesentlichen Beitrag zur Konjugation, was mit einer klassischen π-Konjugationswechselwirkung nicht erklärt werden kann.
Eine noch günstigere Änderung der Bandstruktur ergibt sich, wenn man einen kürzeren Brückenliganden (z.B. N^{3-}) einbaut. Durch die direkte Überlappung der Orbitale benachbarter TAP-Einheiten ergibt sich für alle Rassen eine Verbreiterung der Bänder.
Als allgemein unerwartetes Ergebnis der Berechnungen fallen drei Dinge auf:

1) Das aus der Überlappung von a_1 resultierende Band (σ-Symmetrie!) ist breiter als das Band, das aus der Überlappung der 2 gekreuzten π-Systeme mit Fe und TAP folgt (e).

2) Dieses sogenannte 13 a_1-Kristallorbital wird von der Fermigrenze gekreuzt und ist somit nur teilweise gefüllt (bis zur Fermikante). Es ist sehr stark auf der Achse ..Fe-C_2-Fe-C_2.. konzentriert und enthält prozentual nur sehr wenig Anteile vom makrozyklischen Liganden, d.h. das 13 a_1-Band wird praktisch ausschließlich durch das d_z2-orbital des Eisens und das p_z-orbital des Brückenliganden gebildet.
3) Die nur teilweise Besetzung des zur Leitfähigkeit führenden Bandes kommt nur durch die Überlappung von Bändern zustande und ist nicht auf eine ungerade Elektronenzahl pro Grundeinheit zurückzuführen.

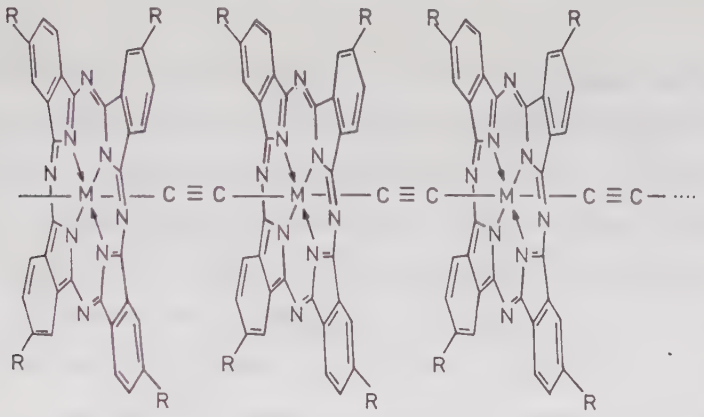
1.5.1. Realisierungsversuche des Konzepts

Die Darstellungsmöglichkeiten des in Abbildung 13 vorgestellten Modellpolymers lassen sich, betrachtet man die chemischen Verifizierungsmöglichkeiten der Metall-Brückenligand-Bindungen, formal in drei Arten unterteilen ; die Verknüpfung der Metalle durch die Brückenliganden kann dabei erfolgen durch:

1) zwei kovalente Bindungen

als geeignete Vertreter kommen dafür das Acetyliddianion C_2^{2-} oder das Cabodiimiddianion $N=C=N^{2-}$ in Frage. Anstelle des präparativ schwer zugänglichen und relativ instabilen TAP (1)[107] wurden Pc (3) bzw. dessen R_4Pc-Derivate mit R = tert.Butyl bzw. Trimethylsilylresten als Makrozyklen ver-

wendet; als zentrale Metallatome wurden Si, Ge und Sn, als Brückenligand das C_2^{2-} verwendet[101,102,108,109]. Ein entsprechendes Polymer mit TPP(9) als Makrozyklus und Ge als Zentralmetall war nicht zugänglich[110]. (Abbildung 15)



Bedingt durch die energetisch relativ hochliegenden und daher schwer verfügbaren d_z2-orbitale der IVb-Metalle zeigen die Polymeren nur Leitfähigkeiten $\sim 10^{-11} S \cdot cm^{-1}$. Die Dotierung mit Iod führt in allen Fällen zu einer Zerstörung des Polymers.

Die dem Modellpolymer $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ analoge Verbindung $[PcFeC_2]_n^{2n-}$ läßt sich ebenfalls nicht darstellen[111]; schon bei den Monomeren der Zusammensetzung $Li_2[PcFe(C{\equiv}C\text{-}R)_2] \cdot n$ THF mit $R=C(CH_3)_3$[111] bzw. C_6H_5[112] ist die Eisen-Kohlenstoffbindung extrem hydrolyse- und sauerstoffempfindlich.

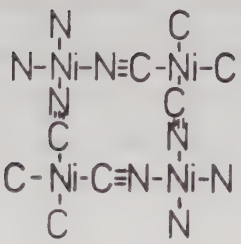
Die Verwendung von Ti als Zentralatom führte weder mit TPP(9) noch mit Pc(3) als Makrozyklus zu den entsprechenden Verbindungen mit einer Ti-C≡C-Bindung, was auf die Änderung der Koordinationssphäre nach oktaedrischer Koordination zurückzuführen ist, da Verbindungen mit Ti-C≡C-Bindungen bekannt sind, in denen das Ti-Atom tetraedrisch koordiniert ist[114].

2) einer kovalenten und einer koordinativen Bindung

als geeigneter Ligand kommt hierfür z.B. das zum Acetylid-dianion isostere und isoelektronische CN^--Ion in Frage. Die Aussage, daß das CN^- in der Lage ist, eine Metall-C-σ-Bindung zu betätigen, muß relativiert werden, da das CN^- ebenso zu CO als isoster und isoelektronisch betrachtet werden kann; CO wiederum tätigt Metall-Kohlenstoffbindungen die σ-Donor/ π-Akzeptorcharakter haben, während keine Bindungen zwischen dem O des CO und Metallen bekannt sind. Das CN^- nimmt somit eine Mittelstellung ein zwischen dem C_2^{2-}, dessen Bindungen zu Metallen als kovalent betrachtet werden und dem CO; zumal eine Reihe von Komplexen bekannt sind, in denen das CN^- sowohl mit dem C als auch mit dem N, je nach der Härte (Oxidationsstufe) des Zentralatoms[115], gleichzeitig komplexiert und so als eine Art Brückenligand wirkt (Abbildung 16).

Abbildung 16:

Beispiel für Cyanidion
als Brückenligand



Ausgehend von A $[PcM(CN)_2]$ (A = Na, K; M = Co, Fe, Mn) konnten durch Abspaltung von NaCN in wässrigen Systemen die Verbindungen des Typs $[PcMCN]_n$ mit M = Co[101], Fe[116] bzw. Mn[117] erhalten werden (Abbildung 17), die Leitfähigkeiten zwischen $2 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ (Co), $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ (Fe) und $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ (Mn) besitzen.

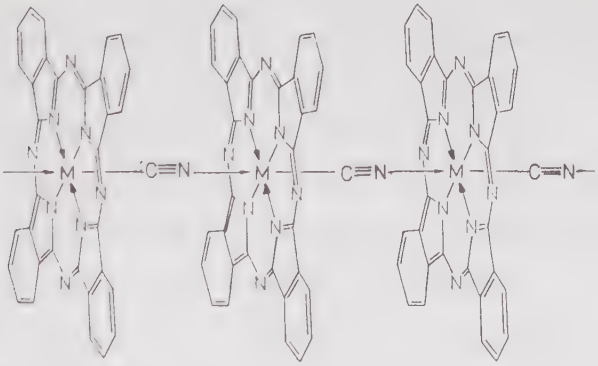


Abbildung 17:

$[PcMCN]_n$-Polymere mit M = Fe, Co, Mn

Diese Leitfähigkeitswerte werden ohne Dotierung der Substanz erzielt, obwohl die für das $[PcCoCN]_n$ durchgeführten EHMO-Berechnungen eine gute Leitfähigkeit erst nach reduktiver Dotierung vorhersagen[118] (Abbildung 18).

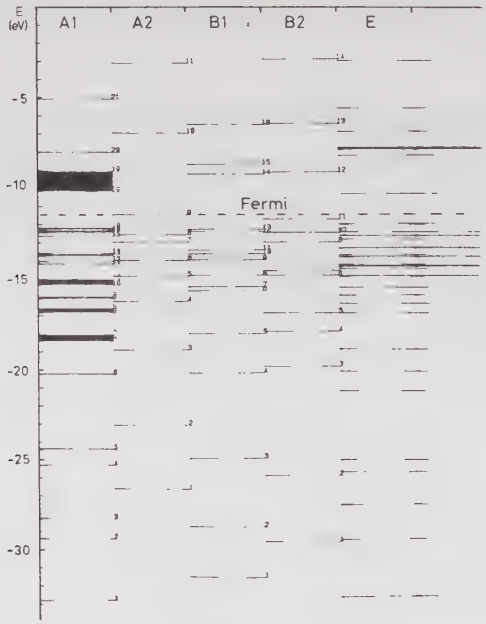


Abbildung 18:

Energiebandschema von $[PcCoCN]_n$

3) zwei koordinativen Bindungen

in Frage kommen solche bidentalen Liganden, die koordinative σ-Donor- π-Akzeptor-Bindungen zu Übergangsmetallen eingehen können wie z.B. Pyrazin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 4,4'-Bipyridin. Das erste beschriebene Beispiel mit Pyrazin

als Brückenligand zeigt eine Steigerung der Leitfähigkeit vom Monomer $PcFe(pyz)_2$ (11) zum Polymer $[PcFe(pyz)]_n$ (12) um den Faktor 10^7 auf $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ (Abbildung 19)[119].

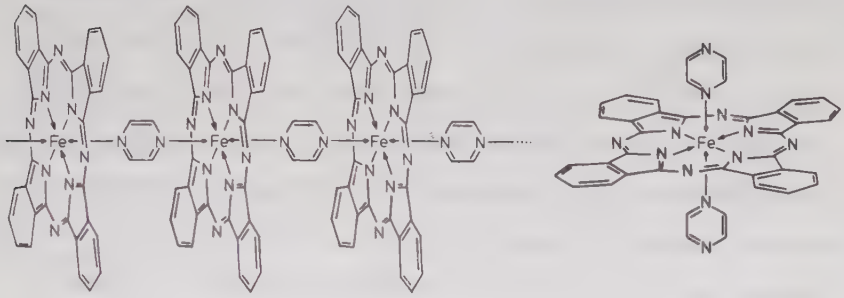


Abbildung 19:

Monomeres $PcFe(pyz)_2$ und polymeres $[PcFe(pyz)]_n$

Die Elektronentransfereigenschaft solcher Brückenliganden und ihre Verwendung für elektrisch leitfähige Verbindungen wird auch von anderen Autoren diskutiert[57k]. Vor allem das Pyrazin hat als Brücke in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen in den letzten Jahren erhebliches Interesse auf sich gezogen[120,121]. CREUTZ und TAUBE berichten 1969 zum ersten Mal über die gemischt-valente Verbindung $[(NH_3)_5Ru\text{-}pyz\text{-}Ru(NH_3)_5]^{5+}$ und postulieren einen Elektronentransfer zwischen den Rutheniumionen über das Pyrazin[123]. Die Frage, ob das Elektron in den Verbindungen dieses Typs vollkommen delokalisiert ist und den Rutheniumionen somit eine mittlere Oxidationsstufe 2,5 zuzuordnen ist, wird noch

kontrovers diskutiert[124a,b]. Theoretische Berechnungen an diesen Verbindungen sprechen für eine vollständige Elektronendelokalisierung über das π-System des Pyrazins[125]; zusätzlich wird eine Wechselwirkung der nichtbindenen Orbitale der beiden N-Atome trotz der großen räumlichen Separation in der Größenordnung von 1,5 eV berechnet ("through bond interaction")[126]. Die Untersuchungen über den Elektronentransfer an, mittels Pyrazin bzw. 4,4'-Bipyridin (bzw. dessen Derivate) überbrückten Komplexen sind alle an Systemen vorgenommen worden, die ungepaarte Elektronen und somit nur teilweise gefüllte, diskrete Molekülorbitale enthielten. In der unter 1.5. beschriebenen Modellverbindung[106] hingegen sollen die Metalle Edelgaskonfiguration besitzen, sodaß die voranstehende Diskussion hinfällig wird.

1.5.2. Gründe für die Variation des Makrozyklus

Die geschätzten Interringabstände der Phthalocyanineinheiten betragen im $[PcFe(pyz)]_n$ (12) ~ 700 pm; im $[PcFe(bipy)]_n$ (13) ~ 1100 pm und im $[PcFe(dib)]_n$ (14) ~ 1190 pm. Diese Abstände der Pc-Einheiten liegen außerhalb der Größe der van der Waals-Radien der π-Orbitale, sodaß die beobachtete Steigerung der Leitfähigkeit vom Monomer zum Polymer nicht auf die Überlappung der π-Orbitale des Pc zurückzuführen ist. Auf einen Abstand der Pc-Einheiten in der Größenordnung der van der Waals-Radien in 12 (~ 350 pm) kommt man jedoch, wenn man das in Abbildung 20a gezeigte, als

"interleaving" bezeichnete Modell betrachtet[129].

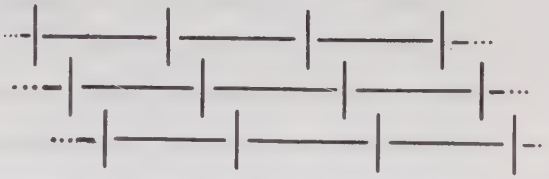
Abbildung 20a:

interleaving
Seitenansicht

Pc-Makrozyklus ≙ |
Brückenligand ≙ ——

Abbildung 20b:

interleaving
diagonale Anordnungs-
möglichkeit bei langen
Brückenliganden



Danach sind benachbarte Polymerketten so ineinander verzahnt, daß eine π - π -Wechselwirkung wieder möglich ist. Im Falle der Polymeren 13 und 14 ist das in Abbildung 20b gezeigte Modell denkbar: Eine einfache Überlappung zweier benachbarter Ketten würde nicht ausreichen, um auf einen Interringabstand von ~ 350 pm zu kommen, sodaß eine Art gestaffelte Anordnung nötig wäre, die dann einen Leitfähigkeitsbeitrag diagonal zur Kettenrichtung ergäbe. Theoretische Berechnungen zur Größe dieses Effekts sind im Gange[130]. Die Möglichkeit des interleaving läßt sich ausschalten, wenn man

1) die Pc-Einheit an der Peripherie substituiert, sodaß auf Grund der sterischen Verhältnisse keine Einschiebung mehr möglich sein sollte. Diese Annahme wird bestätigt, da für die Verbindung $[(CH_3)_8PcFe(pyz)]_n$ die gleiche Leitfähigkeit wie für 12 gefunden wird[116].

2) solche Makrozyklen benutzt, die aufgrund ihrer sterischen Eigenschaften keine Überlappung ermöglichen bzw. wegen ihrer elektronischen Eigenschaften nicht über leicht delokalisierbare π-Elektronen verfügen:
Das Polymer $[taaFe(pyz)]_n$ besitzt eine Leitfähigkeit von $\sim 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ [131]. Der Ligand Dihydrodibenzo [b.i] [1.4.8.11] tetraazacyclotetradecatetraen (taa) (16) stellt formal ein [14]-Annulen dar, die π-Elektronen sind jedoch nicht vollständig über den gesamten 14-Ring delokalisiert: es besteht keine nennenswerte elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden delokalisierten Propan-1,3-diiminatochelatringen und den peripheren aromatischen Benzolringen[132].
Der Einfluß der Elektronendichte der chelatisierenden N-Atome auf die Elektronendichte am Zentralatom und damit auf die Fähigkeit der Metallatome über die Metall-Brückenligand-Bindung die Delokalisierung der Elektronen entlang der Stapelachse zu erleichtern bzw. zu erschweren macht sich in den Polymeren $[HpFe(pyz)]_n$ (17) [133] und $[Fe(dmgH_2)(pyz)]_n$ (18) bzw. $[Fe(dpgH_2)(pyz)]_n$ (19) [134] bemerkbar. So zeigt das Polymer 17 nur eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-9} S \cdot cm^{-1}$, was darauf zurückgeführt werden kann, daß im Hp-System nicht nur kein aromatischer Ringstrom festgestellt werden kann, sondern auch, bedingt durch den π-Unterschußaromaten Pyridin, die Bindungen zum Zentralmetall asymmetrisch und geschwächt sind[135].

Die Charakterisierung der Substanzen und die Darstellung größerer Kristalle z.B. für Röntgenstrukturanalysen oder Einkristall-Leitfähigkeitsmessungen ist in den bisher beschriebenen Systemen dadurch stark erschwert, daß schon die metallfreien Makrozyklen und erst recht die entsprechenden Polymeren sehr schwer löslich sind und nur in Form mikrokristalliner Pulver anfallen. Durch die Verwendung des in organischen Lösungsmitteln gut löslichen TPP(9) als Makrozyklus versprach man sich daher, neben der Information über die Änderung der Leitfähigkeit durch den stärker aromatischen Charakter des Makrozyklus, größere Löslichkeit und damit die Möglichkeit zur Züchtung von Einkristallen.

2. PORPHYRINE

2.1. Allgemeines

Unser Wissen über die Struktur und die Eigenschaften der Porphyrine, Metallporphyrine und verwandter Strukturen wurde zum größten Teil in der 1. Hälfte dieses Jahrhunderts angesammelt und ist in den Arbeiten von R. WILLSTÄTTER und A. STOLL[136], H. FISCHER und H. ORTH[137], H. FISCHER und A. STERN[138] und R. LEMBERG und J.W. LEGGE[139] zusammengefaßt. In dem von K.M. SMITH[140] herausgegebenen Werk ist die gesamte Entwicklung bis zum Jahre 1974, in dem mehrbändigen Werk von D. DOLPHIN[141] die bis 1978 berücksichtigt.

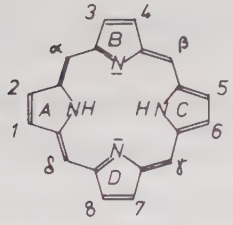
Der Stammkörper aller Porphyrine wird nach H. FISCHER Porphin genannt, während substituierte Porphine allgemein als Porphyrine bezeichnet werden. Die wohl am besten bekannten natürlich vorkommenden Derivate sind das Chlorophyll und das Hämin.

2.2. Nomenklatur und Struktur

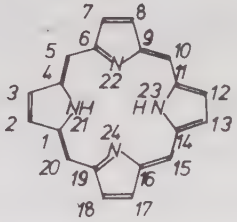
Für Porphyrine existieren zwei verschiedene Bezeichnungsarten, die zum Teil stark voneinander differieren. Im klassischen System der Nomenklatur werden die peripheren Positionen von 1-8 durchnummeriert und die zwischen den Pyrrolringen liegenden Methinkohlenstoffe, allgemein als "meso" bezeichnet, werden mit α, β, γ und δ benannt.

Die Pyrrolringe werden gewöhnlich mit A, B, C und D bezeichnet: 20a.

Bei der Benennung nach IUPAC[142] wird einfach entlang der Peripherie des Moleküls gezählt, danach werden die Pyrrol-Stickstoffatome im Uhrzeigersinn weiter bezeichnet: 20b.



20a



20b

Abbildung 21:

Bezeichnung von Porphyrin, 20a herkömmliche Bezifferung, 20b IUPAC-Bezifferung

Die strukturelle Vielfalt der Porphyrine resultiert aus der großen Zahl an Substitutionsmöglichkeiten, dabei lassen sich generell zwei Arten der Substitution unterscheiden:

1) Substitution in ß-Stellung des Pyrrolrings
2) Substitution in meso-Stellung

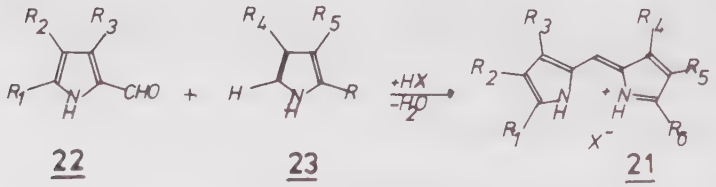
2.3. Synthesemöglichkeiten für Porphyrine

Trotz zahlreicher Versuche läßt sich 20 nur mit sehr geringen Ausbeuten synthetisieren (~ 1%) und eignet sich auf Grund seiner planaren Struktur und der, durch die damit ver-

bundenen starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Porphinscheiben, schlechten Löslichkeit nicht als Ausgangsmaterial zur Darstellung substituierter Porphyrine.

Die prinzipiellen Methoden zur Darstellung substituierter Porphyrine seien für die einfachsten Vertreter an den folgenden Beispielen kurz geschildert.

A. Unsymmetrisch substituierte Porphyrine mit verschiedenen Substituenten in ß-Stellung in den Pyrrolringen werden über die Vorstufe eines Pyrromethens 21 erhalten, indem ein 2-Formylpyrrolderivat 22 mit einem 2-unsubstituierten Pyrrolderivat 23 unter Säurekatalyse verknüpft wird.

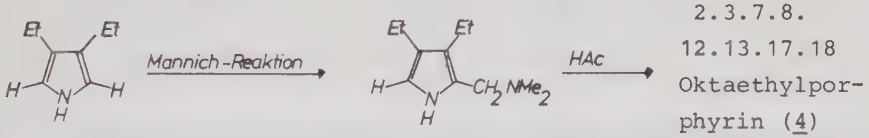


22 23 21

Diese Pyrromethene lassen sich in Schmelzen organischer Säuren (z.B. Weinsäure) bei Temperaturen bis zu 200° C in guter Ausbeute zu Porphyrinen selbstkondensieren. Je nach Substitutionsmuster erhält man dabei jedoch Gemische strukturisomerer Porphyrine, die sich schlecht trennen lassen.

B. Symmetrisch substituierte Porphyrine lassen sich leicht durch Polymerisation von ß,ß'-substituierten Monopyrrol-einheiten darstellen. Man unterscheidet dabei zwei Wege:

1) Das, die Methinbrücken bildende, meso-C-Atom stammt aus dem Pyrrolderivat selbst.

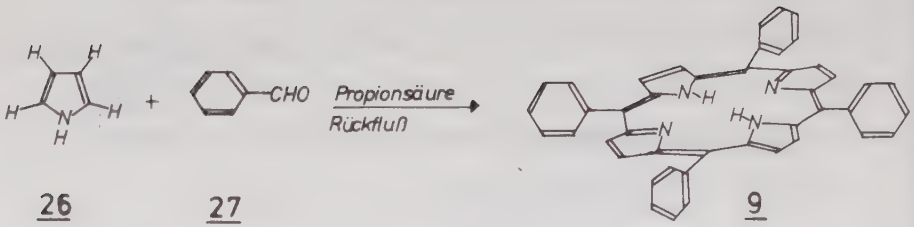


24 25

2.3.7.8. 12.13.17.18 Oktaethylporphyrin (4)

2) Das, die Methinbrücken bildende, meso-C-Atom stammt aus einem zugesetzten Agens.
H. FISCHER[137] erhielt auf diese Weise Porphyrine, indem er 2,5-unsubstituierte Pyrrolderivate mit Ameisensäure umsetzte; die am meisten benutzte Reaktion ist jedoch die Rothemund-Reaktion[144], durch die meso-substituierte Porphyrine, insbesondere Tetra-aryl-porphyrine, gut zugänglich sind.

Für die Darstellung von 5.10.15.20 Tetraphenylporphyrin (9) (TPP) sind die optimalen Bedingungen ausgearbeitet worden[145]. Kurzes Erhitzen äquimolarer Mengen Pyrrol und Benzaldehyd in Propionsäure liefert das blauviolette Produkt 9 in 20 % Ausbeute.

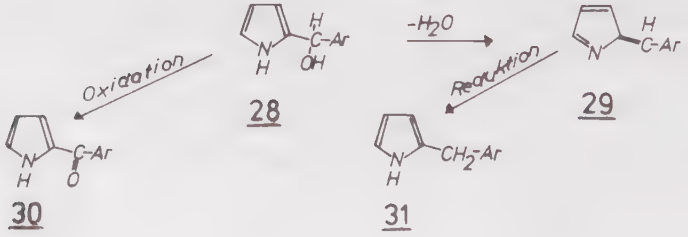


26 27 9

Schema 2: Darstellung von 5.10.15.20 Tetraphenylporphyrin

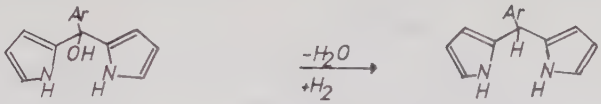
2.4. Mechanismus der ROTHEMUND-Reaktion

Obwohl die ROTHEMUND-Reaktion schon 1935 entdeckt wurde, dauerte es doch bis 1964, bis die ersten Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus unternommen wurden[146]. Die Bildung von 9 soll danach so ablaufen: Im 1. Schritt bildet sich aus 26 und 27 das Carbinol 28, welches durch Dehydratisierung in 29 übergeht oder durch Oxidation 30 bildet. 29 kann zu einem Aralkylpyrrol 31 reduziert werden.



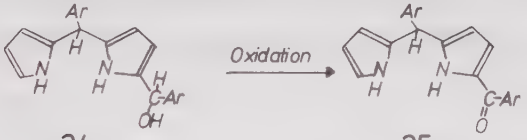
28 29 30 31

Durch Kondensation des Aroylpyrrols 30 mit einem weiteren Molekül Pyrrol (26) erhält man das Carbinol 32, das unter Dehydratisierung und Reduktion zum entsprechenden Dipyrromethan 33 weiterreagiert.



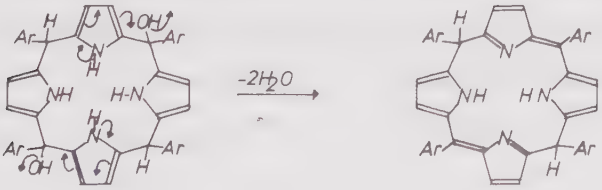
32 33

Die Reaktion von 33 mit einem weiteren Molekül Benzaldehyd (27) führt zum Carbinol 34, aus dem durch Oxidation das Aroyldipyrromethan 35 ensteht.



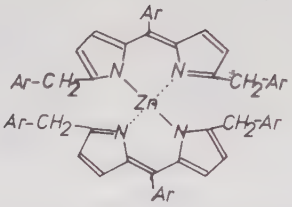
34 35

Die Kondensation von 2 Molekülen 35 führt dann zum Makrozyklus 36, der sich unter Verlust von 2 Molekülen Wasser zum Dihydroporphyrin 37 umwandelt:



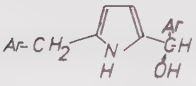
36 37

Als Beweis für die bei der Reaktion auftretenden Zwischenverbindungen soll die Bildung des Komplexes 38 gelten, der sich, bei der Zugabe von wasserfreiem Zinkacetat zur Reaktionslösung, bildet.

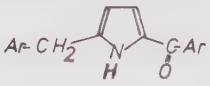


38

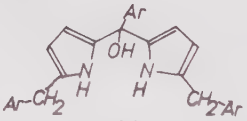
Ausgehend von 31 soll sich durch Reaktion mit 27 das Carbinol 39 bilden, welches nach Oxidation zu 40 mit einem weiteren Molekül 31 zum Carbinol 41 weiterreagiert.



39

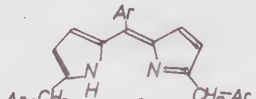


40



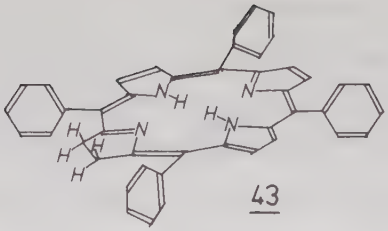
41

Die Dehydratisierung von 41 führt dann zum Dipyrromethan 42, von dem dann 2 Moleküle den Zinkkomplex 38 bilden sollen. Eine Umlagerung in 37 sollte zum entsprechenden Chlorin 43 führen, das als 3-10 %-ige Verunreinigung bei der Rothemund-Reaktion ständig auftritt, während die Oxidation von 37 zum TPP (9) führen sollte.



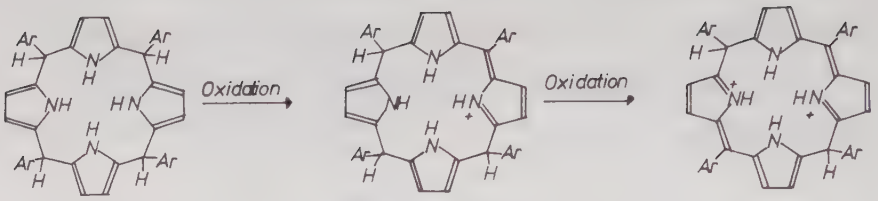
42

Struktur von
5.10.15.20 Tetraphenylchlorin (TPC) (43)



43

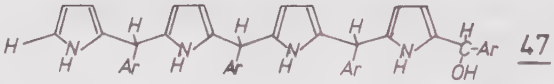
Zu einem anderen Ablauf kommt D. DOLPHIN[147], der bei seinen Überlegungen von der Stöchiometrie der Reaktion ausging. Zur Bildung eines Mols TPP (9) sind neben 4 Mol Pyrrol (26) und 4 Mol Benzaldehyd (27) noch 6 Oxidationsäquivalente notwendig; dies wird deutlich, wenn man von den von Rothemund gewählten anaeroben Reaktionsbedingungen (abgeschmolzenes Glasrohr) zu einem offenen System übergeht, bei dem die Reaktanden in Eisessig unter Zutritt von Luftsauerstoff erhitzt werden. Die Ausbeuten an 9 steigen dabei von 10% auf 40 % an.
Die Darstellungsmethode für 9 nach A.D. ADLER[145] ist jedoch der nach D. DOLPHIN[147] trotz der geringeren Ausbeuten vorzuziehen, da 9 in Propionsäure im Gegensatz zu Essigsäure schwer löslich ist und somit leicht von den mitentstandenen Nebenprodukten abgetrennt werden kann.
D. DOLPHIN konnte bei der Umsetzung von Pyrrol (26) mit Benzaldehyd (27) unter anaeroben Bedingungen das Tetraphenylporphyrinogen 44 isolieren, das bei Anwesenheit von Luftsauerstoff in einer autokatalytisch beschleunigten Reaktion über die Stufen des Porphomethens 45, Porphodimethens 46 zu TPP (9) oxidiert wird.



44 45 46

Schema 3: Oxidation des Porphyrinogens 44 zum Porphodimethen 46 nach D. DOLPHIN[147]

Die Vorstufe von 44 ist ein lineares Tetrameres 47, die Bildung des spannungsfreien Makrozyklus 44 durch intramolekulare Kondensation von 47 ist um Größenordnungen wahrscheinlicher als die Anlagerung eines fünften Pyrrolringes[148].



47

Der maximale Abstand der beiden Reaktionszentren im Zwischenprodukt 47 beträgt 1800 pm der mittlere Abstand $\bar{r}$ = 800 pm (aus $\bar{r}^2 = 21^2 xZ$ [149], wobei l =140 pm und Z = 16 die mittleren Bindungslängen bzw. die Zahl der Kettenglieder bedeuten): dies entspricht Konzentrationen von 0,5 bzw. 4 mol/l[150], dieser Konzentrationsbereich wird vom Tetrameren 47 während der Synthese um viele Zehnerpotenzen unterschritten, weshalb ein Ringschluß zwischen den Reaktionszentren wahrscheinlicher ist als die Anlagerung eines fünften Pyrrolrings.
Die Herkunft des in der Rothemundreaktion gebildeten TPC (43) konnte von D. DOLPHIN[147] experimentell geklärt werden.

Er ließ die Reaktion zur Bildung von 9 von vorneherein mit einem Anteil an reinem 5.10.15.20 Tetra(p-methoxyphenyl)-porphyrin (48) ablaufen und fand nach Beendigung der Reaktion das entsprechende Chlorin von 48. Danach entsteht Chlorin während der Reaktion durch die Reduktion schon gebildeten Porphyrins.

Trotz der großen Ähnlichkeit der beiden vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen, dürfte der von D. DOLPHIN[147] vorgeschlagene die Verhältnisse bei der Bildung von 9 besser wiedergeben, da sowohl D. DOLPHIN als auch die vereinfachte Methode zur Darstellung von 9 nach A.D. ADLER[145] im sauren Milieu arbeiten.

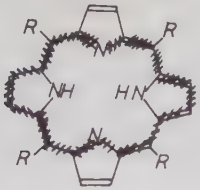
2.5. Struktur von TPP (9)

TPP (9) kommt als Festkörper sowohl in trikliner[151] als auch in tetragonaler[152] Kristallform vor, die beiden Röntgenstrukturen stimmen in fast allen Hauptmerkmalen gut miteinander überein; danach sind die Pyrrolringeinheiten in sich planar, das ganze Molekül ist jedoch in sich leicht deformiert. Legt man in das Porphinmolekül 20b eine Ebene, in der alle 24 C und N-Atome liegen, so sind in 9 die Pyrrolringe, an denen die inneren H-Atome sitzen, um einen Winkel von jeweils 6,6° gegenüber dieser Ebene nach oben und nach unten gekippt, um eine Achse, die in der gedachten Ebene liegt und durch die Bindung zwischen den C-Atomen 1-2 und 3-4 und beim anderen Pyrrolring 11-12 und 13-14 geht.

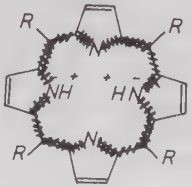
Die Pyrrolringe mit den N-Atomen 22 und 24 sind nur um einen Winkel von 1,4° gegenüber der gedachten Ebene gekippt und zwar um eine Achse, die durch C-Atom 6 und durch die Bindung zwischen C 8 und 9 bzw. durch C-Atom 16 und die Bindung zwischen C-Atom 18 und 19 geht. Durch das Herausdrehen der Pyrrolringe mit den N-H-Atomen liegen diese H-Atome jeweils 18 pm über bzw. unter der gedachten Ebene, so daß der Abstand zwischen den beiden H-Atomen an N 21 und N 23 mit 236 pm um 20 pm größer wird, als er in einer gänzlich planaren Anordnung wäre. Die beiden Phenylringe in Stellung 5 und 15 sind gegenüber der gedachten Ebene jeweils um einen Winkel von 9,1° entlang einer Achse durch C_1 und C_4 des Phenylrings gekippt, die Ebene des Phenylrings bildet mit der Molekülebene einen Winkel von 61°; die beiden Phenylgruppen in Stellung 10 und 20 sind ebenfalls entlang einer Achse durch die C_1 und C_4 des Phenylrings gegenüber der Molekülebene gekippt, jedoch nur um 0,8°; der Neigungswinkel der Ebene des Phenylrests gegenüber der Molekülebene beträgt hier 63,1°.

Die ermittelten Bindungslängen in 9 lassen einige interessante Schlüsse zu: Die C-N-Bindungen sind 137,0 $\pm$ 0,7 pm die inneren C-C-Bindungen sind 140,0 $\pm$ 0,2 pm lang. Deutlich kürzer sind die Bindungen zwischen C_2 und C_3 und C_7 und C_8 bzw. die zwischen C_{12} und C_{13} und C_{17} und C_{18}, die mit 136 pm der Bindungslänge im Ethylen sehr nahe kommen und mit einer berechneten Bindungsordnung von 1,83 fast einer Doppelbindung entsprechen.

Dies läßt sich mit der Ausbildung eines heteroaromatischen 18 π -Elektronensystem erklären, wobei die 2 folgenden Resonanzstrukturen berücksichtigt werden müssen 49 50.



49



50

Abbildung 22:

Zwei mögliche Resonanzstrukturen des Porphin-18 π - Elektronensystems (gestrichelt: "Konjugationsweg")

50 muß dabei als Hetero-[16]-annulendiyl-dianion formuliert werden; die Pyrrol-ß-C-Atome sind dabei nicht in das System miteinbezogen[153].

Die Bindungslänge zwischen dem Methinkohlenstoffatom und dem C_1 des Phenylrings beträgt 150 pm, dies entspricht einer leicht verkürzten Einfachbindung. Die π -Wechselwirkung der Phenylringe mit dem restlichen Porphinsystem ist daher sehr schwach.

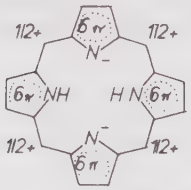
Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte auch die Frage nach der relativen Lage der beiden inneren H-Atome geklärt werden. Danach sitzen sie einander gegenüber an N_{21} und N_{23} und nicht wie von P. ROTHEMUND vorgeschlagen an N_{21} und N_{22} [154].

2.6. Reaktionen der Porphyrine

Reaktionen, die an Porphyrinen durchgeführt werden können, lassen sich grob unterteilen in:

1) Reaktionen am C-Gerüst
2) Reaktionen, die mit dem amphoteren Charakter der Pyrrol-N-Atome zusammenhängen; dazu gehören neben der Bildung von Porphyrin-mono und -dikationen bzw. der Bildung von Porphyrin-mono und -dianionen auch die Bildung von Metallporphyrinen.

Die relative Reaktivität der Kohlenstoffzentren (Methinbrücken, α- und ß-Stellungen der Pyrrolringe) läßt sich anhand einer, von R.B. WOODWARD[155] formulierten, Elektronenverteilung erklären 51.



51

Elektronenverteilung in Porphyrinen zur Erklärung des Reaktionsverhaltens (nach R.B. WOODWARD[155])

Es setzt voraus, daß auch im makrozyklischen Konjugationssystem die Pyrrolringe noch ein Eigenleben führen in der Weise, daß jeder von ihnen ein stabiles Elektronensextett anstrebt. Dann werden im neutralen Porphinliganden die Methinbrücken positiviert und an dieser Stelle nukleophile Additionen leicht möglich sein. Im Fall eines Metallporphyrins können dagegen Elektronen vom zentralen Metallion

auf die Methin-Kohlenstoffe übertragen werden, so daß die Elektronendichte an diesen ansteigt und sogar elektrophile Substitutionen dort durchgeführt werden können.
Radikalisch ablaufende Reaktionen greifen ebenfalls bevorzugt die Methin-C an[148]. Die Pyrrolkohlenstoffatome sollten eine ähnliche Reaktivität wie im Pyrrol haben, d.h. vor allem elektrophilen Substitutionen zugänglich sein.

2.7. Metallporphyrine

Außer von Be, einigen Lanthanoiden, einigen Actinoiden und radioaktiven Metallen (Fr, Ra) existieren von allen anderen Metallen des PSE Metallporphyrinderivate[156].
Die vielen durchgeführten Synthesen zur Darstellung von Metallporphyrinen lassen sich verallgemeinert in 3 Reaktionstypen einteilen[157]:

A. Reaktion des Porphyrins mit einem Metallsalz in saurem Medium (z.B. Metallacetat in Essigsäure).
B. Reaktion des Porphyrins mit einem Metallsalz in basischem Medium (z.B. Metallhalogenid in Pyridin).
C. Reaktion des Porphyrins in einem neutralen Medium mit einer organometallischen Verbindung (z.B. einer Grignard- oder Metallcarbonylverbindung).

Die 3 Methoden sind zwar alle nützlich und erfolgreich, sind aber als allgemein und praktisch anwendbare Synthesen mit einigen Unzulänglichkeiten behaftet. Die Schwierigkeiten sieht man am besten, wenn man die verallgemeinerte Bildungs-

reaktion für Metallporphyrine betrachtet:

$$Me(z) + H_2P \rightleftharpoons MeP^{z-2} + 2\,H^+$$

wobei z die Oxidationszahl des Metalls und H_2P die Abkürzung für eine neutrale Porphyrinbase bedeuten[158].
Aufgrund dieser Gleichung ist für Reaktionstyp A. ein großer Überschuß an Metallsalz (bis zum mehrtausendfachen) nötig, um die Reaktion in Richtung der Produkte zu lenken. Als Konkurrenzreaktion in saurem Medium kann dabei die Bildung des Porphyrindikations auftreten.
Bei der Reaktion B. in basischem Medium muß das Porphyrin, oftmals vergeblich, mit dem ebenfalls zur Komplexierung befähigten basischen Lösungsmittel konkurrieren.
Der Reaktionstyp C. erfordert zunächst die Darstellung der nicht immer leicht zugänglichen Organometallverbindungen.
Das Hauptproblem aller 3 Reaktionstypen liegt dabei in der Schwierigkeit, sowohl das Porphyrin als auch die Metallkomponente unter reaktiven Bedingungen in Lösung zu bringen, da gute Lösungsmittel für Porphyrine in ihrer nichtionisierten Form im allgemeinen schlechte Lösungsmittel für die Metallionen darstellen und umgekehrt.

2.8. Struktur der Metallporphyrine

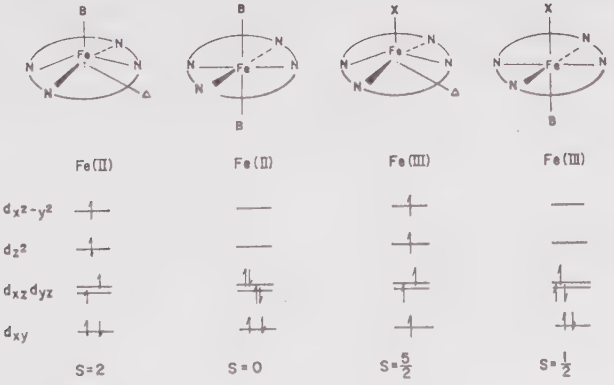
Auf die verschiedenen existierenden, zum Teil recht ungewöhnlichen Strukturen der bisher bekannten Metallporphyrine soll hier nicht näher eingegangen werden[156,159]; ebenso-

wenig auf die z.T. ungewöhnlich substituierten Eisenporphyrinderivate, wie z.B. die "picket fence"-porphyrine [160] oder die "capped"-porphyrine [161], die alle, durch die einseitige sterische Abschirmung des Zentralatoms im Molekül, das Koordinationsverhalten des Eisens den Verhältnissen im Organismus anzupassen versuchen.

Die Bindung des Metalls an den Porphyrinliganden erfolgt über die Abgabe von σ-Elektronen der 4 Stickstoffatome an das zentrale Metallion, was durchweg zur Stabilisierung formal relativ hoher Oxidationsstufen führt: die σ-Elektronen neutralisieren die positive Ladung des Metallions und besetzen die Metallorbitale, welche wiederum σ- und π-Rückbindungen in der Porphyrinebene mit den 4 Stickstoffatomen eingehen können.

Die prinzipiellen Strukturen mit den entsprechenden Spinzuständen sind für TPPFe-Derivate in Abbildung 23 dargestellt und in dem Übersichtsartikel von SCHEIDT und REED diskutiert [162].

Abb.23



Danach ist die überwiegende Zahl von TPPFe(II)-Komplexen sechsfach koordiniert, während die TPPFe(III)-Verbindungen in Abhängigkeit von der Ligandenstärke fünf- oder sechsfach koordiniert sind.

2.9. Reaktionen der Metallporphyrine [163]

Neben den schon bei den Porphyrinen geschilderten Reaktionen, die an Metallporphyrinen in gleichem Maße, wenn auch durch die elektronischen Eigenschaften des Zentralmetalls modifiziert, durchführbar sind, treten bei Metallporphyrinen zwei neue Reaktionsmöglichkeiten auf:

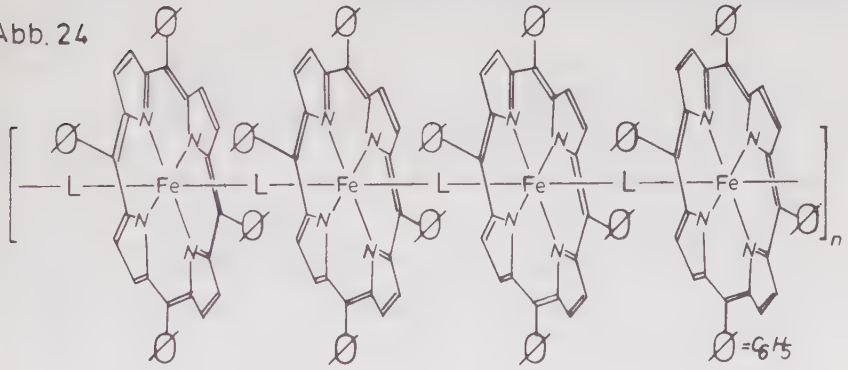
1) Austausch des Zentralmetalls gegen ein, durch den makrozyklischen Liganden, besser zu komplexierendes Metall.
2) Austausch der transständigen Liganden am Metall.

Die transständigen, axialen Liganden lassen sich dabei umso leichter austauschen, je weniger kovalent die Bindung zwischen axialem Ligand und Metall ist.

3. AUFGABENSTELLUNG

In der vorliegenden Arbeit sollte erstmalig der Versuch unternommen werden, einen von Phthalocyanin (3) verschiedenen Makrozyklus, das Tetraphenylporphyrin (9) als makrozyklischen Liganden zum Aufbau der gewünschten Polymeren der in Abbildung 24 gezeigten Struktur zu verwenden: als zentrales Metallatom sollte das Eisen dienen, als Brückenliganden Pyrazin, 4,4'-Bipyridin , 1,4-Diisocyanobenzol oder das 4,4'-Bispyridylacetylen.

Abb. 24



Es sollten Möglichkeiten zur Synthese der entsprechenden monomeren und polymeren Verbindungen entwickelt und diese Metallkomplexe durch physikalische Methoden charakterisiert werden. Von allen Polymeren sollten die spezifische

Dunkelleitfähigkeit gemessen und die dabei erhaltenen Ergebnisse mit denen der entsprechenden Pc- und taa-Komplexe verglichen werden, um Informationen über den Einfluß des Makrozyklus auf die Leitfähigkeit in den polymeren Metallkomplexen zu erhalten.

Dies sollte auch bei der Verwendung eines peripher mit elektronenziehenden Gruppen substituierten Tetraphenylporphyrinderivats als Makrozyklus untersucht werden. Dafür wurde Tetraparanitrophenylporphyrin verwendet, um den Einfluß auf die Stabilität und die Leitfähigkeit des entsprechenden Eisen-Pyrazin-Polymers zu messen.

4. ERGEBNISSE

4.1. Monomere und polymere Tetraphenylporphinatoeisen(II)-Komplexe mit Pyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 4,4'-Bipyridin, Pyridin, Piperidin und 4,4'-Bispyridylacetylen.

4.1.1. Methoden zur Darstellung monomerer, bisaxial koordinierter Eisen(II)porphyrinderivate.

Die Darstellung von $TPPFeL_2$-Komplexen kann generell nach zwei Wegen erfolgen:

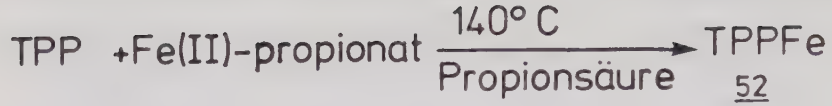
1) Umsetzung von TPPFe(II) (52) mit einem Überschuß an Ligand L

$$TPPFe + 2L \longrightarrow TPPFeL_2$$

2) Umsetzung von $TPPFeL_2$ mit einem großen Überschuß an Ligand → Ligandenaustausch

$$y\,TPPFeL_2 + xL' \longrightarrow y\,TPPFeL'_2 + 2yL + (x-2y)L' \quad x \gg y$$

zu 1) TPPFe(II) (52) erhält man entweder durch Reduktion der Eisen(III)-Verbindung TPPFeX (X=Cl,Br) oder durch direkte Umsetzung von TPP (9) mit einer Eisen(II)-Verbindung unter Luftausschluß in einem nichtoxidierenden Lösungsmittel:



Obwohl 52 auf diesem Weg in großen Mengen zugänglich wäre, ist die von HUSSAIN und JONES [164] beschriebene Methode doch mit einem Nachteil behaftet: Sowohl das Edukt 9 als auch das Produkt 52 sind in der als Reaktionsmedium verwendeten Propionsäure sehr schwer löslich. Die Reaktion von TPP(9) mit dem Eisen(II)propionat, welches sich während der Reaktion aus Eisenpulver und Propionsäure in einer über dem Sumpf befindlichen Soxhletapparatur bildet, läuft nie vollständig ab; weder eine Verlängerung der Reaktionszeit noch der Einsatz des Eisen(II)propionats im Überschuß ergab Ausbeuten an TPPFe(52) über 80 %. Der Gehalt an 9 in 52 läßt sich neben der Berechnung aus der Elementaranalyse und der komplexometrischen Bestimmung des Eisengehalts mit Titriplex [165] noch gut im IR-Spektrum an der Bande bei 970 cm^{-1} sehen, die im freien TPP(9) sehr intensiv ist. Weder die angegebene Sublimation im Hochvakuum bei 1 Pa und 380° C, noch eine Säulenchromatographie mit entgastem Kieselgel brachten eine nennenswerte Rienigung; so war zwar der Gehalt an 9 nach der Sublimation geringer, doch tauchten trotz des Arbeitens unter Argon im IR-Spektrum die für das μ-Oxo-dimere $(TPPFe)_2O$(53) charakteristischen Banden bei 878 cm^{-1} und 892 cm^{-1} auf [166].

Die Darstellung von TPPFe(II) kann erfolgen durch Reduktion von TPPFeX (X=Cl,Br) mittels chemischer oder elektrochemischer [167] Reaktionen. Die Nachteile der Reduktionsverfahren mit $Na_2S_2O_4$ [168], $NaBH_4$ [169], Cr(II)(acetonylacetonat)$_2$ [170], $CrCl_2$ [171], H_2/Pd oder N_2H_4 [172] sind:

a) Arbeiten mit sehr kleinen Konzentrationen, d.h. 10^{-5} -10^{-6} molare Lösungen werden eingesetzt. Diese Methode läßt sich überwiegend nur für spektroskopische Messungen verwenden.

b) das entstandene TPPFe(II)(52) ist meist in den verwendeten Lösungsmitteln so schwer löslich, daß es sofort nach der Reduktion ausfällt und dabei noch nicht reduziertes Eisen(III)-porphyrin mitfällt. Ebenfalls kann ein Teil des Reduktionsmittels mit eingeschlossen werden. Um präparative Mengen von Eisen(II)-porphyrinen zu erhalten, empfiehlt es sich daher, die Ligandenaustauschreaktion zu benutzen.

zu 2) Eine elegante Methode zur Darstellung von TPPFe(II)-Derivaten geht von der Reduktion von TPPFeCl mittels Piperidin aus. Dabei reduziert das Piperidin das Eisen von III nach II und bildet den Komplex TPPFe(pip)$_2$(54) [173,174]. Obwohl von 54 eine Röntgenstrukturanalyse existiert [175], die die erwartete Hexakoordination am Eisen bestätigt, sind die Elementaranalysen der Verbindung wenig zufriedenstellend, was neben dem relativ hohen Chlorgehalt (entweder aus miteingeschlossenem CH_2Cl_2 oder von noch nicht umgesetztem TPPFeCl) auch auf dem Vorhandensein von Methanol zurückzuführen ist, welches zum Ausfällen von 54 benutzt wird.

Dies läßt sich aufgrund des Massenspektrums deuten, in dem neben dem als Basispeak erscheinenden TPPFe(52) noch weitere kleine Peaks zu erkennen sind, die auf TPPFeCl bzw. $TPPFeOCH_3$ berechnet werden können. Der M^+-Peak für 54 ist selbst bei der Verwendung der FD-Technik nicht zu erhalten, die Bedingungen im Massenspektrometer spalten die transständigen Liganden schon zu früh ab. 54 lies sich wegen der geschilderten Verunreinigungen daher nicht als Ausgangsmaterial für die Umsetzungen verwenden.

Eine Abwandlung der von KOBAYASHI [176] beschriebenen Methode zur Darstellung von $TPPFe(py)_2$(55) lieferte 55 in Ausbeuten um 90 %. Dabei läßt man frisch hergestelltes Eisen(II)acetat [177] mit TPP(9) in Pyridinlösung reagieren:

$$TPP + Fe(acetat)_2 + Pyridin \longrightarrow \underset{55}{TPPFe(py)_2}$$

Das in tiefblauen [178], kubischen Kristallen anfallende 55 ist, entgegen den Beobachtungen von KOBAYASHI [176] selbst nach vierwöchigem Stehen an der Luft, stabil. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei der Umsetzung kein $CHCl_3$ verwendet wurde: wie die Arbeit von CHIN [179] zeigt, ist $CHCl_3$ in der Lage, Eisen(II)-porphyrine zu oxidieren; ebenfalls Umsetzungen mit Halogenalkanen unter Bildung von TPPFe(III)-Komplexen werden von MANSUY [180] beschrieben. So konnte beobachtet werden, daß beim Lösen von $TPPFe(py)_2$(55) in $CHCl_3$ unter Luftzutritt sehr schnell die für Eisen(II)porphyrinkomplexe

typische tiefrote Farbe verschwindet und die Lösung eine braungrüne Färbung, wie sie für Eisen(III)-porphyrine charakteristisch ist,annahm; das IR-Spektrum ist dann mit dem von $(TPPFe)_2O$ (53) identisch.

Bei der Aufarbeitung von 55 sollte auf die übliche Waschung mit Methanol verzichtet werden: obwohl weder in der Elementaranalyse noch im IR-Spektrum irgendwelche Veränderungen bemerkbar sind, so findet man im Massenspektrum einen sehr intensitätsschwachen Peak, der als $TPPFeOCH_3$ berechnet werden kann, außerdem erscheint in der TG/DTA (s. Kap. 4.1.3.) eine kleine zusätzliche Abspaltung bei 210° C, die von einem, durch thermische Umsetzung von $TPPFe(py)_2$ mit dem Methanol erzeugten Komplex herrühren kann. Es ist daher vorteilhafter, auf einen Teil der Substanz zu verzichten und die Reaktionslösung nur soweit einzuengen, daß mit der verbleibenden Lösung der überschüssige Eisenpyridinkomplex $Fe(py)_4(ac)_2$ [177] abgetrennt werden kann. Das so dargestellte $TPPFe(py)_2$ (55) wurde als Ausgangsmaterial sowohl für die Ligandenaustauschreaktion als auch zur Umsetzung des, nach Abspaltung der beiden axialen Pyridinliganden entstandenen TPPFe(52) mit den übrigen Liganden, benützt.

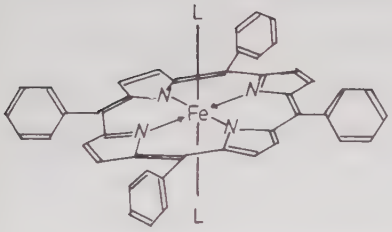
4.1.2. Synthese und Eigenschaften der monomeren $TPPFeL_2$-komplexe mit L=Pyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 4,4'-Bipyridin, 4,4'-Bispyridylacetylen.

Mit Ausnahme der Komplexe TPPFeNO [181] und des TPPFe(2-Me-Im) [162], wobei aufgrund der ungünstigen sterischen Verhältnisse des 2-Methylimidazols und der elektronischen Verhältnisse am koordinierenden N-Atom das Eisenatom so aus der Ebene des Porphyringerüsts herausgezogen wird, daß Hexakoordination nicht mehr möglich wird, sind alle anderen bekannten Eisen(II)-porphyrinkomplexe bestrebt, am Eisenatom sechsfach koordiniert zu sein.

Die Umsetzung von TPPFe(52) bzw. $TPPFe(py)_2$(55) mit einem Überschuß des Liganden führt daher in allen Fällen zu den gewünschten Monomeren. Um den Ligandendruck des neu einzuführenden Liganden groß genug zu machen, werden die Umsetzungen in einer Schmelze aus dem entsprechenden Liganden durchgeführt: die Liganden liegen dabei in einem 20 - 50-fachen molaren Überschuß bezogen auf TPPFe(52) bzw. $TPPFe(py)_2$ (55) vor. Wie die Ergebnisse der Elementaranalyse, der IR-Spektren und der TG/DTA-Messungen ergaben, kommt man beim Einsatz von 52 oder 55 immer zum gleichen Produkt.

Auf diese Weise lassen sich die Komplexe Bispyrazintetraphenylporphinatoeisen, $TPPFe(pyz)_2$ (56), Bis-2,6-dimethylpyrazintetraphenylporphinatoeisen, $TPPFe(2,6\text{-}Dimepyz)_2$ (57), Bis-4,4'-bipyridintetraphenylporphinatoeisen, $TPPFe(bpy)_2$ (58) und Bis-4,4'-bispyridylacetylentetraphenylporphinatoeisen, $TPPFe(bpyac)_2$ (59) herstellen.

Die Reaktionstemperaturen lagen in allen Fällen ca. 10° C über dem Schmelzpunkt des eingesetzten Liganden, die Produkte 56 - 59 werden dabei im Liganden "solvatisiert".



56 L = pyz
57 L = 2,6-Dimepyz
58 L = bpy
59 L = bpyac

Obwohl die Reaktionstemperaturen damit um bis zu 130° C unter dem Maximum der Abspaltung von Pyridin aus 55 liegen, kann man schon kurz nach Beginn der Reaktion die ersten, sich an kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes abscheidenden Pyridintröpfchen erkennen. Daß es sich um Pyridin handelt, wurde mittels GC und NMR-Spektrum festgestellt. Der Ligandenaustausch für sterisch nicht gehinderte Liganden ist demnach kinetisch kontrolliert und läßt sich anhand der folgenden zwei Gleichgewichtsbeziehungen beschreiben [182]:

$$TPPFeL_2 \underset{k_2}{\rightleftharpoons} TPPFeL + L$$

$$TPPFeL \underset{k_1}{\rightleftharpoons} TPPFe + L$$

$k_2 > k_1$

Wegen des großen Überschusses an zugesetztem Ligand wird der Austausch auf der Stufe des ungesättigten 5-fach koordinierten Komplexes rasch erfolgen, die Reaktion läßt sich zudem noch in die gewünschte Richtung lenken, wenn man mit einem leichten Vakuum das sich in der Dampfphase anreichernde Pyridin ständig entfernt. Der Überschuß an Ligand wird nach beendeter Reaktion im Hochvakuum bei leicht erhöhter Temperatur (bis 80° C) entfernt.

Das Vorliegen einer gemischten Spezies TPPFeLL' kann aufgrund der IR-Spektren und der TG/DTA-Daten, insbesondere nach dem Vergleich mit den aus TPPFe(52) dargestellten Komplexen 56 - 59 ausgeschlossen werden.

Die Verbindungen 56 - 59 sind mikrokristallin, ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist schlechter als erwartet, sie lösen sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln und Methanol, nur sehr schlecht in polaren, nicht koordinierten Lösungsmitteln (z.B. Toluol, Chlorbenzol) und in diesen meist unter Ausbildung der entsprechenden Polymeren, die

noch schwerer löslich sind und ausfallen. 57 macht hier insofern eine Ausnahme, als das potentiell zur Polymerbildung nötige Stickstoffatom durch die benachbarten Methylgruppen sterisch so abgeschirmt ist, daß es nicht als bidentaler Ligand wirken kann.
Die Löslichkeit in polaren, koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. DMF, DMSO) ist etwas größer, jedoch unter Ligandenaustausch und Bildung des Komplexes TPPFe(Lösungsmittel)$_2$. Lösungsmittel, die sich leicht reduzieren lassen, lösen die Komplexe unter Oxidation [179,180].

4.1.3. Struktur von TPPFe(pyz)$_2$ (56).

Die Reaktionsschmelzen wurden in allen Fällen nach beendeter Reaktion in Schritten von ca. 5° C pro zwei Stunden langsam abgekühlt. Die nach dem Abziehen des überschüssigen Liganden im Vakuum erhaltenen Pulver waren mikrokristallin, wie sich mittels Röntgenbeugungsaufnahmen feststellen ließ. Im Fall von TPPFe(pyz)$_2$ (56) liegt die Erstarrungstemperatur aufgrund der Schmelzpunktsdepression des gelösten 56 knapp oberhalb Raumtemperatur, sodaß durch das sehr langsame Abkühlen größere Kristalle entstanden, von denen einige, die nach Größe, Form und Aussehen als für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet erschienen, ausgelesen wurden. Von einem Kristall, der die Form eines verzerrten Oktaeders hatte, wurden mit Hilfe von $Cu_{k\alpha}$ -Strahlung 8760 Reflexe vermessen.*

---

* Ich danke Herrn Dr. W. Hiller, Inst.f.Anorg.Chemie, Universität Tübingen, für die Aufnahme und die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse.

Die Auswertung von 3812 Reflexen ergab: 56 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten: a= 1315,7 pm; b= 1600,0 pm; c= 1935,0 pm; die Einheitszelle ist leicht monoklin verzerrt: ß= 93,15°. Die röntgenographisch ermittelte Dichte beträgt 1,34 g/cm³. Ein ORTEP-Plot der Struktur von 56 ist in Abbildung 25 dargestellt, der Übersichtlichkeit halber sind bei der Draufsicht die beiden axialen Pyrazinmoleküle, in der Seitenansicht die peripheren Phenylringe weggelassen, ebenso die H-Atome.

Die Fe- N_p-Abstände liegen zwischen 198,4(3) und 200,2(3) pm und damit in dem für Eisen-d^6-low spin-Komplexe typisch gefundenen Bereich (Tabelle 1).

Tabelle 1: Bindungslängen Eisen-Porphyrin-N-Atome in low spin-Komplexen

TPPFe $(pip)_2$ (54)	200,4(4) pm [175]	(Eisen-d^6)
TPPFe $(1\text{-MeIm})_2$	199,7(4) pm [183]	
TPPFe $(pyz)_2$ (56)	198,4(3) - 200,2(3) pm	

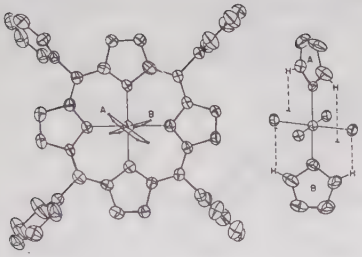
Tabelle 2: Bindungslängen Eisen-Axialligand-N-Atome in low spin-Komplexen

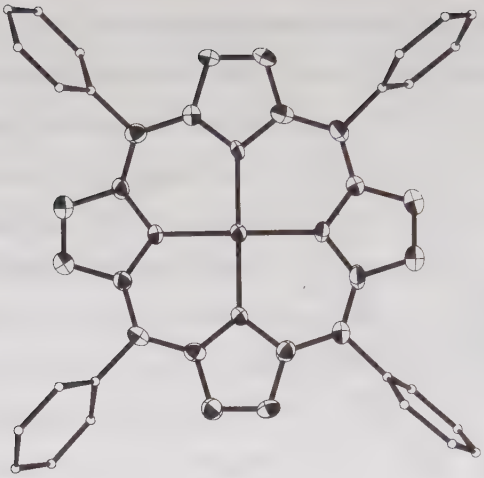
TPPFe $(pip)_2$ (54)	212,7(3) pm	(Eisen-d^6)
TPPFe $(1\text{-MeIm})_2$	201,4(5) pm	
TPPFe $(pyz)_2$ (56)	196,9 pm bzw. 201,0(3) pm	

Die relativ langen Axialligand-Metall-Bindungen in 54 werden auf sterische Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen des Liganden und dem Porphyringerüst zurückgeführt; dies macht

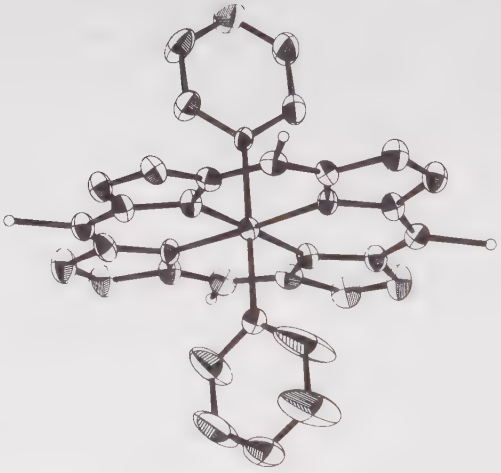
sich in einer Deformation des Porphyringrundkörpers bemerkbar (Abbildung 26). Die unterschiedlichen Bindungslängen der beiden Pyrazinliganden lassen sich ebenfalls auf diesen Effekt zurückführen: so wurden beim $TPPFe(Im)_2^+$ Abstände von 195,7 pm (Ø 39°) und 199,1 pm (Ø 18°) für die beiden Imidazoleinheiten gefunden, in Abhängigkeit vom Torsionswinkel Ø: der Ebene des Axialliganden gegenüber einer gedachten Ebene durch N_p-M-N_{axial}. Die Wechselwirkung der Liganden-H mit dem Porphyringerüst wird dabei Maximal für Ø = 0° und Minimal für Ø = 45 ° [184].

Abb. 26





TPP-FE-(PYZ)2 AUFSICHT AUF PORPHIN-GERÜST



TPP-FE-(PYZ)2

Abbildung 25: Aufsicht und Seitenansicht von $TPPFe(pyz)_2$ (56)

4.1.4. Thermische Eigenschaften der Komplexe 55 - 59

Neben der Elementaranalyse und den IR-Spektren ist die Thermogravimetrie (TG) eine empfindliche Methode zur Prüfung der Zusammensetzung axial koordinierter Komplexe. Während der Messung des auftretenden Massenverlusts, verursacht durch die thermische Abspaltung der Liganden L, wird die erste Ableitung gebildet (DTG) und simultan eine Differenzthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Neben der Forderung, daß der abgespaltene Ligand hinreichend flüchtig sein sollte, um nach dem Abkühlen nicht mit dem gebildeten TPPFe rekombinieren zu können, sollten im beobachteten Temperaturbereich keine Nebenreaktionen (z.B. Oxidation) eintreten, dies wird durch die Verwendung einer Inertgasatmosphäre erreicht (N_2).
Von den Komplexen wurden jeweils ca. 80-130 mg eingewogen und unter gleichen Bedingungen vermessen (Tabelle 3).

Ligand	Abspaltungsbereich des Liganden			Massenverlust	
	Beginn	Max.	Ende	ber.%	gef.%
py (55)	115°	185°	210°	19,1	19,1
2,6-Dimethyl-pyz (57)	125°	195°	215°	24,4	24,2
pyz (56)	140°	200°	210°		
		230°	240°	19,3	19,1
bpy (58)	165°	245°	280°		
		375°	390°	31,8	31,2
bpyac (59)	165°	185°	265°		
		305°	320°	35,0	32,2

Die Abspaltung des monodentalen Pyridin in 55 als auch des, durch die sterische Abschirmung des zweiten N durch die beiden Methylgruppen monodental gemachten 2,6-Dimethylpyrazins in 57 geschieht in einer Stufe, d.h. beide Liganden spalten gleichzeitig ab (Abbildung 27 TG/DTÀ von 55), es sind keine Hinweise auf eine 5-fach koordinierte Spezies zu erkennen.

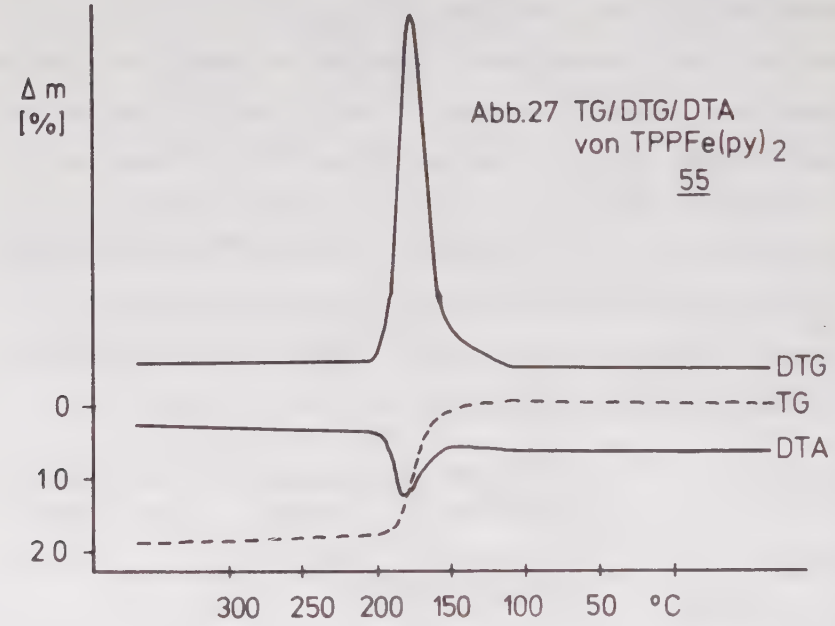


Abb.27 TG/DTG/DTA von $TPPFe(py)_2$ 55

Die Gesamtmassenabspaltungen in den Komplexen 56, 58 und 59 entsprechen bei 56 und 58 den für die Monomeren erwarteten Werten, der in der Tabelle für 59 angegebene, zu niedere Wert kann dadurch entstanden sein, daß der Ligand bei den herrschenden Temperaturen entweder sich zu nichtflüchtigen Anteilen zersetzt hat oder durch Polymerbildung schwerflüchtig geworden ist. Die Vermutung läßt sich durch

die Tatsache stützen, daß bei 59 zwischen 320° und 415° ein permanenter, leichter Gewichtsverlust eintritt, der auf eine Abgabe der Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden kann. Rechnet man diesen Gewichtsverlust mit zu dem bis 320° gemessenen, so kommt man auf einen Gesamtgewichtsverlust von 34,9 %. Die Abspaltung der bidentalen Liganden erfolgt bei $TPPFe(pyz)_2$ (56), $TPPFe(bpy)_2$ (58) und $TPPFe(bpyac)_2$ (59) in zwei Stufen, wobei bei 58 und 59 die beiden Maxima soweit auseinanderliegen, daß eine Untersuchung des, nach der ersten Abspaltung entstandenen Produkts möglich ist. Aufgrund der, bei der Zersetzung von $TPPFe(py)_2$ (55) und $TPPFe(2,6\text{-}Dimepyz)_2$ (57) gemachten Erfahrung kann es sich bei den Produkten nicht um 5-fach koordinierte Komplexe handeln, dies wird zudem dadurch unterstützt, daß der Gewichtsverlust in der ersten Stufe je nach Ligand zwischen 37 % und 54 % liegt; für das Entstehen eines 5-fach koordinierten Komplexes wären immer 50 % zu erwarten.

Ebensowenig kann es sich um Polymere handeln, die einen wechselnden Gehalt von Ligand als Kristallsolvens enthalten, dies müßte sich in den Werten der Elementaranalyse drastisch auswirken. Außerdem wurde versucht, durch mehrtägiges Abpumpen im Hochvakuum und wiederholtes Verreiben in einer Achatschale, dieses vermeintliche Kristallsolvens abzusublimieren. Dies ergab jedoch keine Änderung in der TG.

Wie in 4.1.6. gezeigt wird, handelt es sich bei den Produkten nach der ersten Abspaltung um die jeweiligen Polymeren 60 - 62.

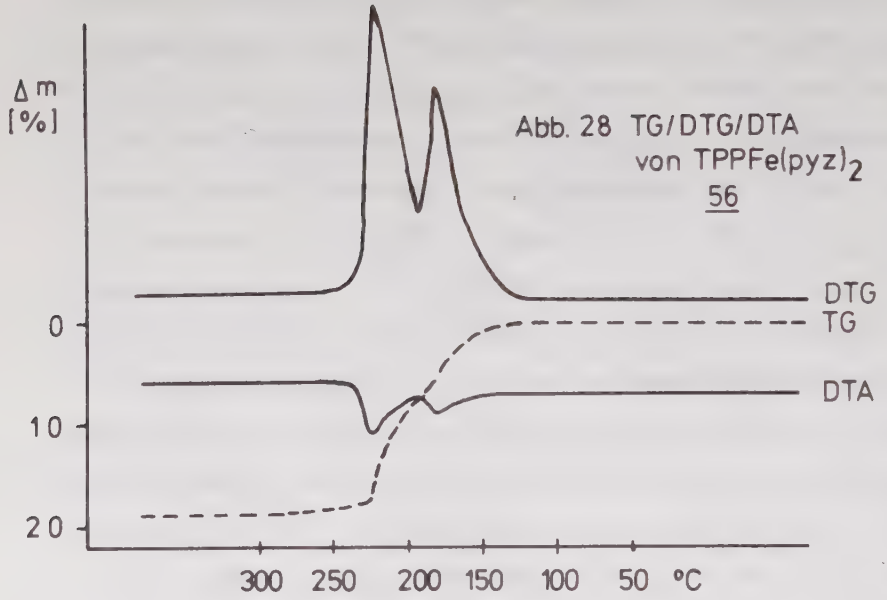


Abb. 28 TG/DTG/DTA von $TPPFe(pyz)_2$ 56

Die DTA-Signale der Ligandenabspaltung aus den Komplexen sind alle endotherm. Bis auf 59 wurde das Temperaturprogramm (Heizrate 2°/min) in allen Fällen bei 400° C beendet, der Rückstand wurde mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse als TPPFe(52) identifiziert, in einigen Fällen konnte an der Bande bei 970 cm^{-1} im IR eine beginnende Demetallierung festgestellt werden; höhere Temperaturen führen allmählich zum Abbau des Makrozyklus [85].

4.1.5. Methoden zur Darstellung der Polymeren $[TPPFe(pyz)]_n$ (60), $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) und $[TPPFe(bpyac)]_n$ (62)

Ausgehend von den, für die Darstellung der $[PcFe(L)]_n$-Polymeren, gemachten Erfahrungen [116,119,185,186], sind generell vier Methoden zur Herstellung der Polymeren 60 - 62 denkbar:

1) Reduktion einer geeigneten Eisen(III)porphyrinverbindung in Gegenwart eines nicht zu großen Überschusses des entsprechenden Brückenliganden:

$$n\,TPPFeX\ (X=Cl,Br) + Red.mittel + nL \rightarrow [TPPFe(L)]_n$$

2) Umsetzung von TPPFe(II) mit dem Liganden in einem geeigneten Lösungsmittel:

$$n\,TPPFe + nL \xrightarrow{Lösungsmittel} [TPPFe(L)]_n$$

3) Umsetzung des Monomeren $TPPFeL_2$ in einem geeigneten Lösungsmittel:

$$n\,TPPFe(L)_2 \xrightarrow{Lösungsmittel} [TPPFe(L)]_n + nL$$

4) Erwärmen der Schmelze, die zur Darstellung des Monomeren $TPPFe(L)_2$ führt, über die, aus der TG/DTA entnommene

Zersetzungstemperatur für das Monomere:

$$n\ TPPFe(L)_2 \xrightarrow{Schmelze} [TPPFe(L)]_n + n\,L$$

zu 1) Das schon bei der Darstellung der Monomeren durch Reduktion von Eisen(III)porphyrinen geschilderte Problem der Mitfällung von Ausgangsmaterial bzw. des Einschlusses von Wasser aus der, das Reduktionsmittel enthaltenden Phase, tritt auch hier auf. So zeigt ein durch Reduktion aus TPPFeCl mittels $Na_2S_2O_4$ [168] und gleichzeitiger Anwesenheit von Pyrazin in der wässrigen Phase hergestelltes Polymer 60 in der TG zwar nur eine Abspaltungsstufe bei 215° C, die Abspaltung liegt mit 8,4 % jedoch weit unter dem mit 10,7 % erwarteten Wert. Daneben findet man im IR-Spektrum die für H_2O typischen Banden, was durch eine kleine Abspaltungsstufe mit Maximum bei 100° C durch die TG bestätigt wird. Das Produkt war trotz mehrtägigen Evakuierens bei 0,1 Pa nicht von dem eingeschlossenen Wasser zu befreien.

zu 2) Der Nachteil der zweiten Methode liegt darin, daß sowohl das Edukt TPPFe(52) als auch die gebildeten Polymeren 60 - 62 schwerlöslich sind, sodaß bei der Umsetzung ein Gemisch entsteht, was aus den durchweg um einige Prozent zu niedrigen Abspaltungen aus der TG zu entnehmen ist.

zu 4) Die Methode, die Reaktionsschmelze zur Darstellung der Monomeren über die aus der TG/DTA entnommene Zersetzungs-

temperatur des Monomeren zu erhitzen, um damit zum Polymeren zu kommen, läßt sich nur in den Fällen anwenden, wo der entsprechende Ligand bei der geforderten Temperatur noch flüssig ist. Nur bei Bipyridin ließ dies sich erfolgreich zur Synthese von 61 einsetzen (Abbildung 29).

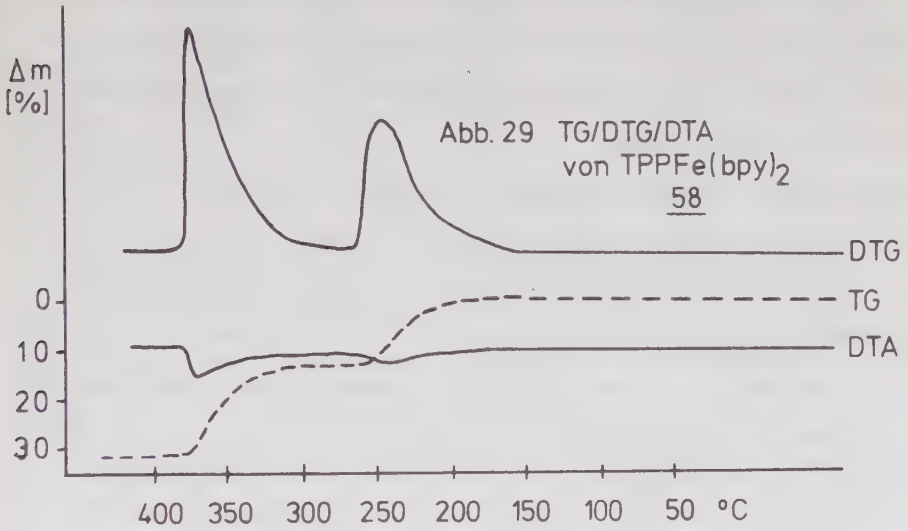


Abb. 29 TG/DTG/DTA von $TPPFe(bpy)_2$ 58

zu 3) Die Methode der Wahl zur Darstellung der Polymeren 60 - 62 ist die Umsetzung der Monomeren in einem geeigneten Lösungsmittel. Als geeignete Lösungsmittel wurden Toluol bzw. Chlorbenzol gewählt, die zum einem einen relativ hohen Siedepunkt haben und damit hohe Reaktionstemperaturen erlauben, andererseits chemisch so stabil sind, um keine Redoxreaktionen einzugehen. Die Verwendung von 1-Chlornaphthalin erlaubte zwar höhere Reaktionstemperaturen, führte aber zur Bildung von TPPFeCl.

Die Löslichkeit der Monomeren ist in Chlorbenzol etwas besser als in Toluol; die Bildung der Polymeren scheint jedoch weder von der Löslichkeit noch von der Reaktionstemperatur wesentlich abzuhängen: Sowohl mehrtägiges Rühren bei Raumtemperatur als auch mehrstündiges Erhitzen auf 80° C führt in beiden Fällen zu gleichen Produkten, die sich in der TG nur in der Lage der Maxima um einige Grade Celsius unterscheiden, was auf unterschiedlichen Polymerisationsgraden beruhen kann.
Das aus der Reaktionslösung ausgefallene Polymere läßt sich leicht abfiltrieren und somit vom Lösungsmittel und dem darin befindlichen, abgespaltenen Liganden befreien. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Polymeren fallen die Produkte als Pulver an, die den Röntgenbeugungsaufnahmen nach jedoch mikrokristallin sind. Die Pulver erscheinen dunkler als die monomeren Verbindungen, zum Teil mit einem bräunlichen Schimmer. Nach dieser Methode wurden die Polymeren $[TPPFe(pyz)]_n$ (60), $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) und $[TPPFe(bpyac)]_n$ (62) dargestellt.

4.1.6. TG/DTA-Messungen an den Polymeren 60 - 62.

Die TG/DTA-Aufnahmen der Komplexe, die nach Methode 3) dargestellt wurden, zeigen nebem dem Zersetzungspeak des Polymeren noch eine Massenabspaltung, die im Temperaturbereich zwischen 50° - 170° C liegt und mit der allmählichen Abgabe des eingeschlossenen, zur Reaktion verwendeten Lösungsmittels

erklärt werden kann. Die in Tabelle 4 angegebenen Abspaltungen beziehen sich nur auf die Liganden, die Einwaagen sind, wenn erkennbar, um den Lösungsmittelverlust korrigiert.

Tabelle 4

Ligand	Abspaltungsbereich des Lignaden			Massenverlust	
	Beginn	Max.	Ende	ber.%	gef.%
pyz (60)	170°	215°	235°	10,7	10,6
bpy (61)	280°	370°	390°	18,9	18,9
bpyac (62)	195°	295°	315°	21,2	21,1

Folgende Aussagen sind möglich: Die Polymeren sind durchweg thermisch stabiler als die Monomeren; die für die Polymeren gefundenen Abspaltungstemperaturen liegen genau in dem Bereich, indem bei den Monomeren die zweite Abspaltungsstufe stattfand. Daß es sich nicht um pentakoordinierte Spezies handelt, ist anhand der verschiedenen Darstellungsmethoden für $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) zu beweisen: 61, welches nach Methode 2), 3) und 4) dargestellt wurde, zeigt jeweils die gleiche Abspaltung in der TG und identische IR- und Röntgenbeugungsspektren; bei der Darstellung von 61 nach der thermischen Methode 4) wurde die Schmelze nach beendeter Reaktion bei 260° C noch weitere 24 h bei 100° mit dem 20-fachen molaren Überschuß an 4,4'-Bipyridin gerührt. Eventuell vorliegendes pentakoordiniertes "TPPFebpy" hätte daher aufgrund der großen Reaktivität der postulierten Spezies bei dieser Temperatur wieder rasch zum Monomeren 58 abreagieren können,

dafür sind jedoch keine Hinweise in TG und Elementaranalyse vorhanden.

Daß es sich bei der breiten, langen Abspaltung um das jeweilige Reaktionslösungsmittel handelt, konnte durch Auffangen in einem gekühlten Schlenkrohr und anschließender NMR-Spektroskopie bzw. Gaschromatographie nachgewiesen werden. Der aus der TG ermittelte Gehalt an Lösungsmittel (Chlorbenzol) diente zur Korrektur der Elementaranalysenwerte, da die titrimetrischen Bestimmungen des Cl-Gehaltes in dem vorliegenden Größenordnungsbereich zu ungenau sind.

4.1.7. Röntgenbeugungsaufnahmen

Zur Klärung der Frage, ob die angefallenen pulverförmigen Produkte sowohl der Monomeren 56 - 59 als auch der Polymeren 60 - 62, kristallin oder amorph sind, wurden mit $Cu_{k\,\alpha}$-Stahlung Röntgenbeugungsaufnahmen angefertigt. Eine Indizierung konnte ohne Kenntnis des Gittertyps nicht durchgeführt werden. Zwei Aussagen sind jedoch möglich:

1) Alle Substanzen, auch vom ersten Anschein her amorphe Pulver, zeigen scharfe, für Kristalle typische Reflexe.
2) Die Aufnahmen des, nach verschiedenen Methoden hergestellten (4.1.5.) $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) sind, was Netzebenenabstände und Intensitäten der Reflexe angelangt, alle identisch.

Aufgrund der gewählten Darstellungsbedingungen bei der Synthese von 61 mittels Schmelzreaktion (Methode 4) und der

daraus abgeleiteten Behauptung, daß 61 als Polymeres vorliegt, kann das obige Ergebnis den weiteren Schluß zulassen, daß auch die anderen Methoden zur Bildung der Polymeren geeignet sind.

4.1.8. IR-spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von TPP(9) stimmt in der Anzahl und den relativen Intensitäten der Banden mit in der Literatur veröffentlichten Daten überein [187]. Eine genaue Bandenzuordnung durch eine Normalkoordinatenanalyse für 9 als auch für seine Metallkomplexe liegt noch nicht vor, jedoch wurde vor kurzem für Cu-porphin und seine deuterierten Derivate eine solche vorgenommen [188]. Die komplexeren Spektren der TPP-Metallderivate wurden bisher nur empirisch interpretiert [189]; so stimmt das IR-Spektrum von TPPFe(52) mit dem kürzlich für TPPCo [190] veröffentlichten in Bandenlage und -zahl überein.

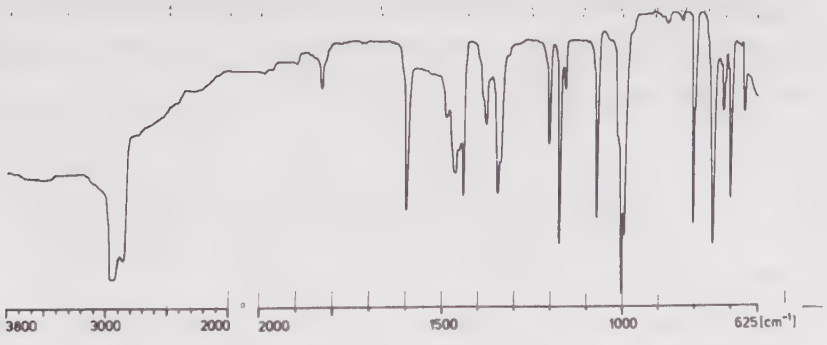


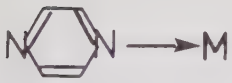
Abb.3o IR-Spektrum (Nujol) von TPPFe (52).

Dies wird dadurch erklärt, daß bei idealer D_{4h}-Symmetrie die Lage der Banden vom Zentralatom weitgehend unabhängig sein soll. So werden die Banden bei 700 cm^{-1} und bei 750 cm^{-1} dem monosubstituierten Phenylring, die bei 802 cm^{-1} dem Pyrrolring zugeordnet. Die Banden bei 995 cm^{-1} und 1002 cm^{-1} entstammen den C-H-rocking-Schwingungen des Pyrrols.
Die Banden bei 1002 cm^{-1}, 1345 cm^{-1}, 1490 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} werden als sogenannte "metallsensitive" Banden bezeichnet, deren Lage sich bei Wechsel des Zentralmetalls leicht verschieben kann, in Abhängigkeit von der Planarität des Makrozyklus' [191].
Die Bande bei 1345 cm^{-1} soll auf =C-N-stretch-, die bei 1440 cm^{-1} auf C-H-bending-Schwingungen des Pyrrols zurückzuführen sein.
Weitere Zuordnungen sind noch nicht vorhanden.
Wie an den zu 56 - 58 und 60 - 61 analogen PcFe bzw. PcCo-Komplexen gezeigt werden konnte [192], ist die IR-Spektroskopie die Methode der Wahl, um zu unterscheiden, ob ein potentiell zweizähniger Ligand eine oder beide Koordinationsstellen betätigt hat.

4.1.8.1. IR-Spektren der Pyrazinkomplexe TPPFe(pyz)$_2$ (56), TPPFe(2,6-Dimepyz)$_2$ (57) und [TPPFe(pyz)]$_n$ (60).

Pyrazin besitzt eine charakteristische, zentrosymmetrische Ringschwingung bei rund 1600 cm^{-1} (Notation 8a [193]). Diese Schwingung ist IR- und Raman erlaubt in Komplexen mit ein-

zähnigem, endständigem Pyrazin und nur Raman erlaubt im überbrückenden, zweizähnigen oder im ganz freien Pyrazin [194-196], da die lokale Symmetrie des freien Pyrazins bzw. des als Brückenliganden fungierenden mit D_{2h} höher ist, als die des nur einzähnig koordinierenden (C_{2v}). Eine Aufhebung des Ausschlußverbots erhält man, wenn Pyrazin als unsymmetrische Brücke wie in $[(NC)_5Fe\text{-}pyz\text{-}Ru(NH_3)_5]^{n+}$ fungiert, wo die Ringschwingung im IR als mittelintensive Bande beobachtet wird [197].



C_{2v}

einzähnig,terminal

D_{2h}

zweizähnig,überbrückend

Die IR-Spektren von 56 (Abb. 31) und 57 (Abb. 32) bestätigen die Aussagen, in beiden Fällen erhält man eine starke Bande bei 1580 cm^{-1} (57) bzw. 1585 cm^{-1} (56), die mit der dicht daneben liegenden Bande der C=C-Phenylschwingung bei 1595 cm^{-1} eine breite Absorption ergibt.

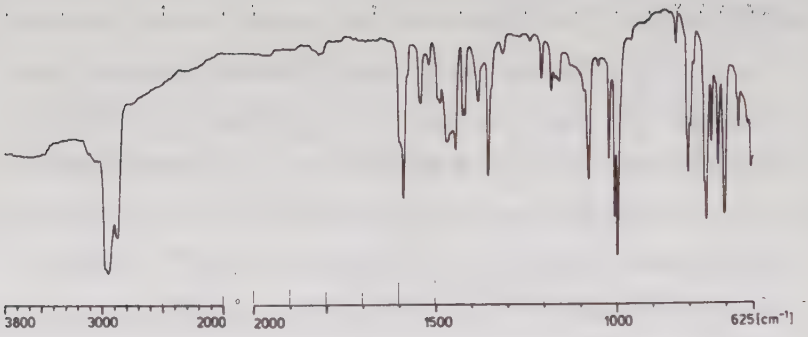


Abb.31 IR-Spektrum (Nujol) von $TPPFe(pyz)_2$ (56).

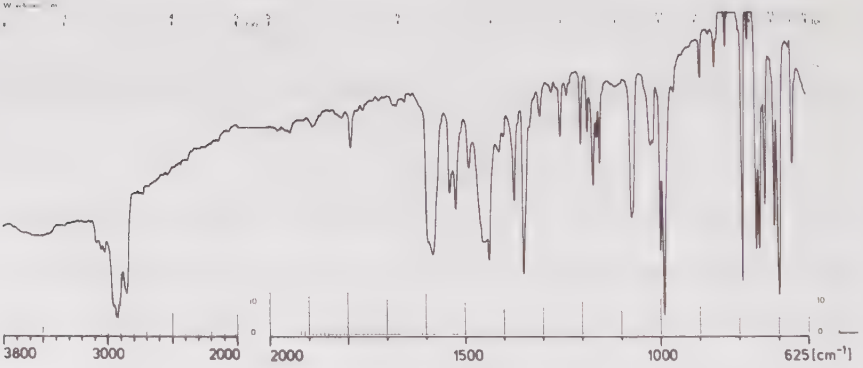


Abb.32 IR-Spektrum (Nujol) von $TPPFe(2,6\text{-}Dimepyz)_2$ (57).

Im Polymeren 60 ist diese Pyrazinbande nur noch schwach bzw. je nach Darstellungsbedingungen als Schulter zu erkennen.

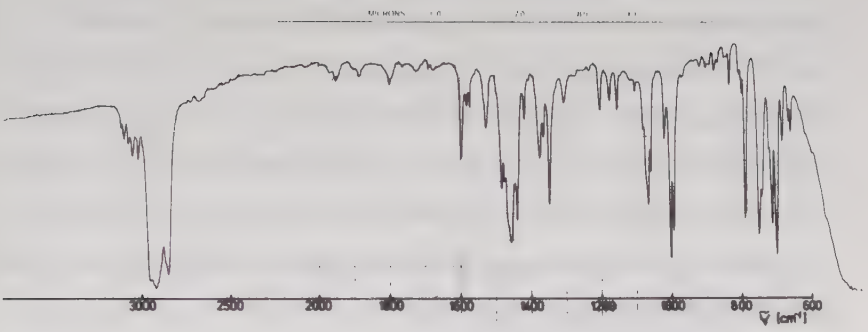


Abb.33 IR-Spektrum (Nujol) von $[TPPFe(pyz)]_n$ (60).

Überraschenderweise finden sich weder im Monomeren noch im Polymeren Hinweise auf die bei 1230 cm^{-1} liegende in-plane-C-H-bending-Schwingung (9a) und die bei 695 cm^{-1} liegende Ringdeformationsschwingung (6b). Die gegenüber TPPFe zusätzlich auftretenden Banden lassen sich entweder durch die, bei der Komplexbildung auftretende leichte Deformation des Porphyrinmoleküls und damit erfolgende Erniedrigung der Symmetrie nach S_4 oder durch Absorptionen des Liganden erklären. In 57 können die Banden bei 1540 cm^{-1}, 1252 cm^{-1}, 1150 cm^{-1}, 1020 cm^{-1}, 860 cm^{-1}, 745 cm^{-1} und 710 cm^{-1} vom 2,6-Dimethylpyrazin stammen. In 56 sind die Banden bei 1420 cm^{-1} und 1415 cm^{-1} sowie die bei 1020 cm^{-1} dem Pyrazin zuzuordnen, die im Polymeren 60 intensitätsschwächer sind. Zusätzliche schwache neue Banden im Polymeren 60 können noch vom eingeschlossenen Lösungsmittel herrühren. Bemerkenswert ist der Wechsel der Intensitäten der beiden starken Absorptionen

bei 995 cm^{-1} und 1005 cm^{-1} im Vergleich Monomer 56 zum Polymeren 60. Dies läßt auf eine Änderung des Übergangsmoments schließen, wodurch die Abschätzung des Polymergrades anhand der Intensität der Monomerbande bei 1582 cm^{-1} problematisch wird. Das Verschwinden der Monomerbande ist jedoch ein weiterer Beweis für das Vorliegen von 60 als Polymer, da in einem pentakoordinierten Komplex die zentrosymmetrische Ringschwingung nach wie vor IR-aktiv sein sollte.

4.1.8.2. Pyridin-, 4,4'-Bipyridin- und 4,4'-Bispyridylacetylenkomplexe

Im IR-Spektrum von TPPFe(bpy)$_2$ (58) (Abb. 34) treten, verglichen mit TPPFe(52), neue Banden auf bei 820 cm^{-1}, 1080 cm^{-1}, 1405 cm^{-1}, 1540 cm^{-1} und 1590 cm^{-1}, während die Bande bei 1176 cm^{-1} eine starke Intensitätsabnahme erfährt.

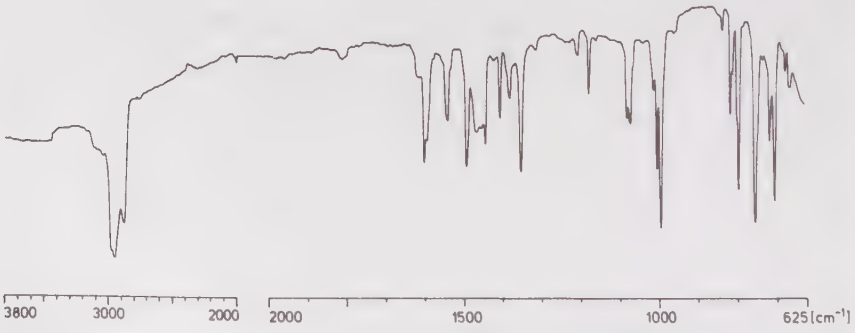


Abb.34 IR-Spektrum (Nujol) von TPPFe(bpy)$_2$ (58).

Die neu auftretenden Banden können alle als solche korreliert werden, die auch im freien 4,4'-Bipyridin erscheinen. Der bemerkenswerteste Unterschied zu den analogen PcFe und PcCo-Komplexen [192] besteht darin, daß die im freien Liganden intensive Bande bei 1220 cm^{-1}, die auch in den Monomeren auftritt, hier in 58 nicht erscheint. Die Betrachtung von einzähnig koordinierendem 4,4'-Bipyridin als ein koordiniertes Pyridinderivat [198] ist wenig hilfreich, da im entsprechenden Pyridinkomplex 55 die, als in-plane-C-H-bending-Schwingung (9a) bei 1220 cm^{-1} nur sehr schwach und die, als Ringschwingung zugeordnete Bande bei 1590 cm^{-1} (8a,b) [199] nur als schwache Schulter neben der Bande der -C=C-Phenylschwingung bei 1600 cm^{-1} zu erkennen sind. Daß Pyridin und 4,4'-Bipyridin nicht gleichgesetzt werden können, zeigt sich daran, daß in 55 im Fingerprintbereich zusätzlich noch fünf Banden bei 690 cm^{-1}, 710 cm^{-1}, 735 cm^{-1}, 760 cm^{-1} und 780 cm^{-1} erscheinen, während in 58 bei 1405 cm^{-1} eine, für das 4,4'-Bipyridin typische Absorption liegt.

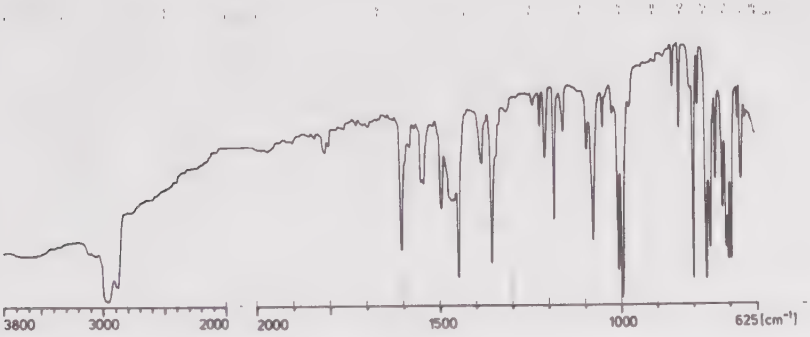


Abb.35 IR-Spektrum (Nujol) von $TPPFe(py)_2$ (55).

Im Polymeren $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) (Abb. 36) sollten aufgrund der erwarteten Zentrosymmetrie bezüglich des C_4-C_4,-Bindungszentrums des überbrückenden, in sich planaren 4,4'-Bipyridins die in-plane-Schwingungen nicht mehr IR-aktiv sein. So ist die Bande bei 1590 cm^{-1} nur noch als minimal kleine Schulter zu sehen, während dagegen bei 1220 cm^{-1} eine relativ deutlich sichtbare, jedoch intensitätsschwache Bande auftritt. Als weitere Besonderheit findet man in 61 eine Bande bei 1610 cm^{-1}, die im freien 4,4'-Bipyridin nur als Schulter angedeutet ist; die als für das 4,4'-Bipyridin typisch betrachtete Bande bei 1405 cm^{-1} verschiebt sich um 10 cm^{-1} zu höherer Energie. Die Bande bei 1180 cm^{-1} verschwindet unter gleichzeitiger Intensitätszunahme der benachbarten Bande bei 1170 cm^{-1}. Im Fingerprintbereich tritt eine neue schwache Absorption bei 950 cm^{-1} auf, während die Banden bei 820 cm^{-1} und 800 cm^{-1} um ca. 10 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben werden und die in 58 nur als leichte Schulter angedeutete Absorption bei 745 cm^{-1} als deutliche Bande hervortritt.

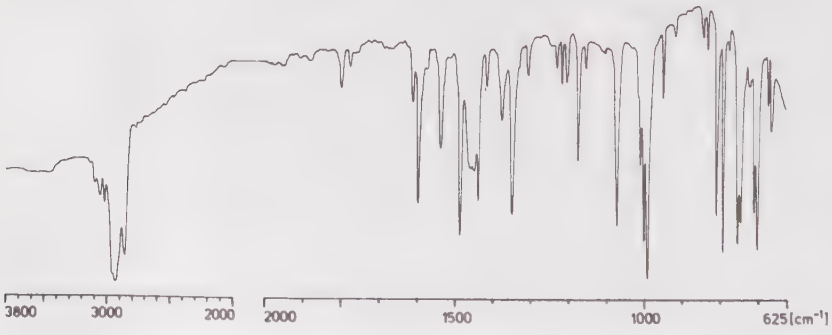


Abb. 36 IR-Spektrum (Nujol) von $[TPPFe(bpy)]_n$ (61).

Das IR-Spektrum des nach LUDI und TANNER [127a] dargestellten 4,4'-Bispyridylacetylens ist erwartungsgemäß dem von 4,4'-Bipyridin in Bandenlage und Intensität sehr ähnlich, lediglich die schwachen Absorption bei 1330 cm^{-1}, 1045 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} sind nicht mehr vorhanden, während die Bande bei 1220 cm^{-1} stark an Intensität abgenommen hat. Durch die symmetrische Substitution ist die C≡C-Schwingung nur im Raman-Spektrum bei 2236 cm^{-1} (Lit. 2230 cm^{-1} [128]) zu sehen. Das Monomere TPPFe(bpyac)$_2$ (59) (Abb. 37) hat daher auch ein IR-Spektrum, das mit dem von TPPFe(bpy)$_2$ (58) fast identisch ist.

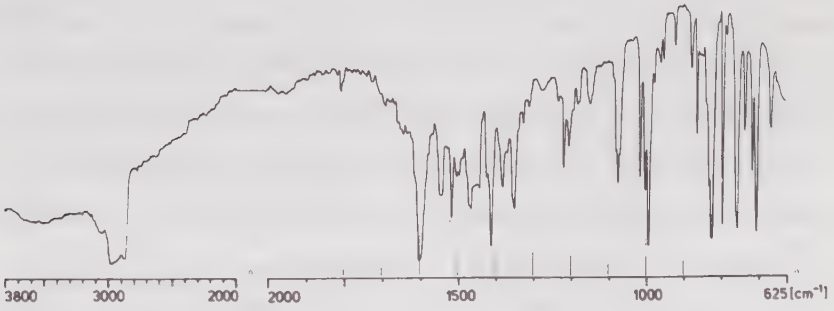


Abb. 37 IR-Spektrum (Nujol) von TPPFe(bpyac)$_2$ (59).

Intensiver ist die Bande bei 735 cm^{-1}, neu sind die bei 860 cm^{-1}, 875 cm^{-1}, 920 cm^{-1}, 1050 cm^{-1}. Die im freien Liganden relativ schwache Bande bei 1220 cm^{-1} tritt im Monomeren 59 mit mittlerer Intensität auf, ist im Polymeren [TPPFe(bpyac)]$_n$ (62) jedoch nur noch als schwache Schulter zu erkennen (Abb. 38).

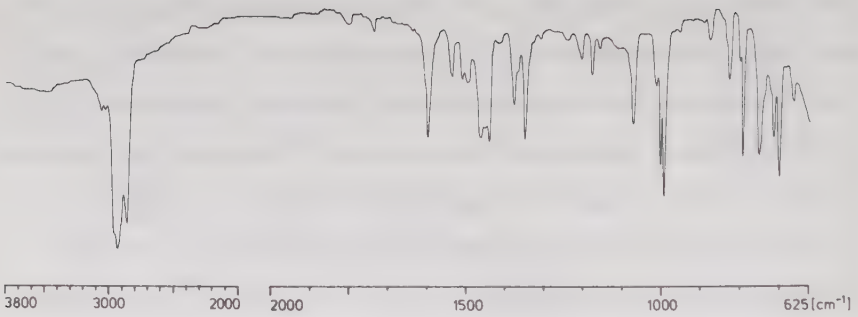


Abb.38 IR-Spektrum (Nujol) von $[TPPFe(bpyac)]_n$ (62).

Sehr stark ist die Absorption bei 1410 cm^{-1}, die im Polymeren 62 fast nicht mehr erscheint, ebenfalls nur stark im Monomeren 59 absorbierend findet sich die, gegenüber 58 um 20 cm^{-1} nach höherer Energie auf 1510 cm^{-1} verschobene Bande. Die genaue Zuordnung der Bandenlage der Ringschwingungsbande (8a,b) in 59 ist durch die, in diesem Bereich starke und breite Absorption erschwert, jedoch ist die Bande im Polymeren 62 schmäler und weniger intensiv. Die Absorption der C≡C-Schwingung kann unerwarteterweise weder im Monomeren 59 noch, erwartungsgemäß, im Polymeren im IR-Spektrum gesehen werden.

Die Verwendung eines Farbstofflasers zur Anregung der Moleküle für die Ramanspektroskopie führte bei 59 und 62 aufgrund der Farbigkeit der Moleküle und dem großen, lokalen Energieanfall am Ort der Probe zur Zersetzung der Komplexe.

4.2. Monomere und polymere Tetraphenylporphinatoeisen (II)-komplexe mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan, Benzylisocyanid und 1,4-Diisocyanobenzol.

4.2.1. Vorbemerkungen

Die vom theoretischen Konzept geforderte Eigenschaft der, als Brückenliganden fungierenden Moleküle, ein durchkonjugiertes π-System zu besitzen, trifft für 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]oktan (dabco) nicht zu. Demzufolge sollte das Polymere $[TPPFe(dabco)]_n$ (64) gegenüber dem Monomeren $TPPFe(dabco)_2$ (63) keine Leitfähigkeitssteigerung zeigen, da eine Ladungsdelokalisierung über den Brückenliganden nicht möglich sein sollte.
Neben dem reinen σ-Donor dabco sollte ein Brückenligand eingesetzt werden, der außer einem konjugierten π-System noch über starke σ-Donor/ π-Akzeptoreigenschaften verfügt, dafür wurde 1,4-Diisocyanobenzol(dib) gewählt.

4.2.2. Monomere und polymere TPPFe-dabco-Komplexe

Das Monomere $TPPFe(dabco)_2$ (63) erhält man durch Umsetzung von $TPPFe(py)_2$ (55) in einer dabco-Schmelze bei 170° C, das entstandene 63 ist nach Elementaranalyse und TG als $TPPFe(dabco)_2 \cdot$dabco zu formulieren. Die Abspaltung des Kristallsolvens und die Zersetzung des Komplexes finden in einer breiten Stufe zwischen 110° C und 190° C statt, das Maximum der Abspaltung liegt beim Siedepunkt des dabco (175° C).

Auch hier wandelt sich das Monomere 63 bei der Abspaltung in das Polymere $[TPPFe(dabco)]_n$ um. Die Zersetzung von 64 beginnt bereits bei 220° C und endet bei 325° C, das Maximum liegt bei 315° C. Die IR-Spektren von 63 (Abb. 39) und 64 (Abb. 40) unterscheiden sich kaum, gegenüber 52 erscheinen bei 830 cm^{-1}, 875 cm^{-1}, 888 cm^{-1}, 1060 cm^{-1}, 1300 cm^{-1}, 1320 cm^{-1} und 1575 cm^{-1} neue, z.T. recht schwache Banden; die Bande bei 800 cm^{-1} ist nach 790 cm^{-1} verschoben, die bei 1070 cm^{-1} sehr intensitätsschwach geworden. Die Absorption bei 750 cm^{-1} ist zu einer breiten Bande angewachsen.

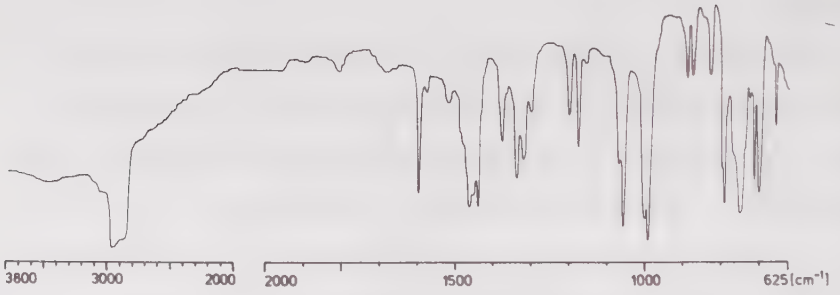


Abb. 39 IR-Spektrum (Nujol) von $TPPFe(dabco)_2 \cdot dabco$ (63).

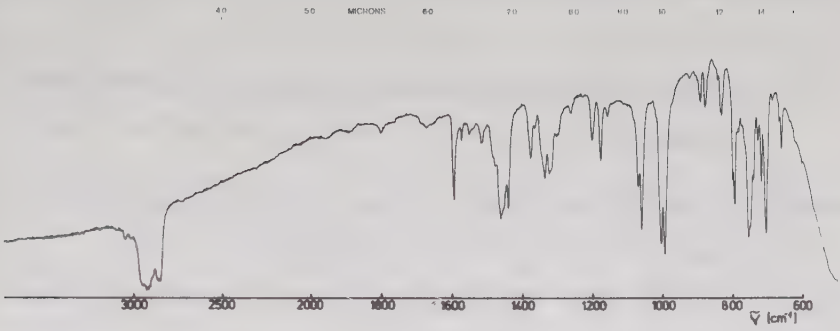


Abb.4o IR-Spektrum (Nujol) von $[TPPFe(dabco)]_n$ (64).

Im Polymeren 64 sind die Banden etwas deutlicher ausgeprägt, bei 1260 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} sind zusätzlich zwei sehr schwache, breite Banden zu sehen.

Daß es sich bei 64 um das Polymere handelt, ist aus den TG/DTA-Daten zu erkennen. Im Temperaturbereich zwischen 80° C und 130° C verliert 64 eingeschlossenes Chlorbenzol, in einer weiteren Stufe zwischen 135° C und 215° C überschüssiges dabco. Das Polymere 64 zersetzt sich ab 220° C mit dem Maximum der Abspaltung bei 320° C. Die erwartete Abspaltung beträgt 14,3 %, gefunden werden 14,2 %. Daß es sich bei der Abspaltung des Liganden zwischen 135° C und 215° C nicht um koordiniertes dabco handelt, läßt sich am DTA-Signal erkennen: im Monomeren 63 findet man ein intensives, endothermes Signal, dagegen zeigt das DTA-Signal in 64 in diesem Bereich nur eine minimale endotherme Stufe. Im ersten Fall muß zum Bindungsbruch der Metall-Ligand-Bindung wesentlich mehr Energie aufgewandt werden als im zweiten Fall zur Ver-

dampfung des Liganden.

4.2.3. Komplexe mit Benzylisocyanid und 1,4-Diisocyanobenzol.

Wegen der thermischen Labilität des 1,4-Diisocyanobenzols (dib) konnten keine Umsetzungen zum Monomeren in der Schmelze durchgeführt werden; stattdessen wurde Benzylisocyanid zur Bildung des "Monomeren" $TPPFe(C{\equiv}N\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5)_2$ (65) verwendet. Die Umsetzung zu 65 läuft bei 40° C im flüssigen Liganden sehr rasch ab. Die große Tendenz zur Bildung der Eisen-Kohlenstoff-Isonitril-Bindung wurde schon früh am Hämin beobachtet [200] und in neuerer Zeit an sterisch gehinderten Porphyrinsystemen in Konkurrenz zur Bindung des CO untersucht[201,202], diese Tendenz wird auch bei der Synthese des Polymers 66 deutlich, bei der $TPPFe(py)_2$ (55) mit der Lösung eines 1,1 molaren Überschusses von 1,4-Diisocyanobenzol in Chlorbenzol umgesetzt wurde. Die Linearität der Fe-C-N-Bindung konnte aus der Röntgenstrukturanalyse des $TPPFe[C{\equiv}N\text{-}C(CH_3)_3]_2$ [203] nicht eindeutig bestätigt werden; die Abweichungen von der Linearität werden auf Pakkungseffekte zurückgeführt.

Betrachtet man das formale MO-Schema der Isonitrile, das einem energetisch leicht verschobenen MO von CO entspricht, so sollte bei der Bindungsbildung die Frequenz der C≡N-Schwingung abnehmen, da die σ-Donorbindung aus einem leicht antibindenden, die π-Rückbindung jedoch in ein stark anti-

bindendes MO erfolgt [204]. Ein gegenteiliger Effekt kann auftreten, wenn über die d-orbitale des Zentralatoms kaum π-Rückbindung stattfindet, was durch die elektronischen Verhältnisse des Makrozyklus gesteuert werden kann: in Pc-Metall-Isocyaniden steigt die C≡N-Schwingungsfrequenz stärker als in den entsprechenden Porphyrinderivaten [205], in 65 liegt sie bei 2154 cm^{-1} (Abb. 41), im entsprechenden $PcFe(C{\equiv}N\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5)_2$ bei 2180 cm^{-1} (freier Ligand: 2151 cm^{-1}).

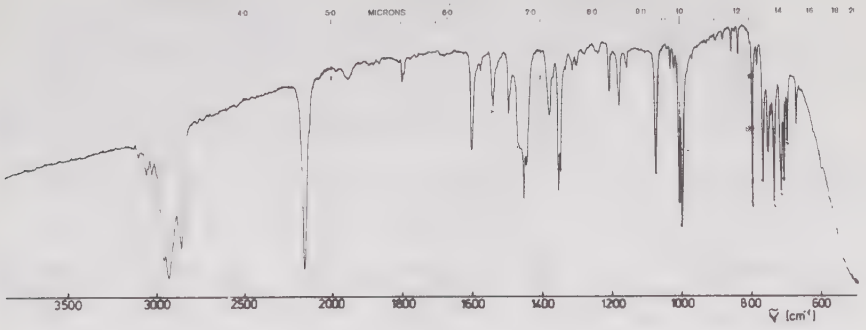


Abb.41 IR-Spektrum (Nujol) von $TPPFe(bzNC)_2$ (65).

Im IR-Spektrum sind gegenüber 52 im Fingerprintbereich bei 690 cm^{-1}, 710 cm^{-1}, 730 cm^{-1} und 760 cm^{-1} neue Banden zu sehen, die bei 800 cm^{-1} ist auf 790 cm^{-1} erniedrigt worden. Als zusätzliche neue Bande tritt eine Absorption bei 1537 cm^{-1} auf. Thermisch wird der Ligand bei 275° C in einer Stufe abgespalten, anstatt der erwarteten 25,9 % Abspaltung findet man nur 22,4 %, was auf das Vorhandensein von Polymerisationsprodukten des Isonitrils schließen läßt, da die

Gewichtskurve bis zum Ende des Versuchs bei 395° C stetig weiter fällt.

Die Bildung des 1,4-Diisocyanobenzolpolymers $[TPPFe(dib)]_n$ (66) läßt sich IR-spektroskopisch eindeutig nachweisen: die Bande der C≡N-Schwingung wird von 2145 cm^{-1} im freien Ligand nach 2083 cm^{-1} in 66 verschoben, begleitet von zwei schwachen Absorptionen bei 2030 cm^{-1} und 2120 cm^{-1} (Abb. 42).

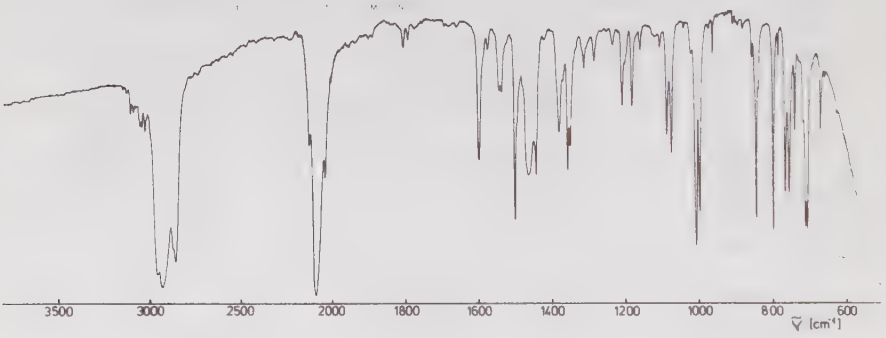


Abb.42 IR-Spektrum (Nujol) von $[TPPFe(dib)]_n$ (66).

Die π-Rückbindung ist also stärker als die σ-Donorbindung. Terminales dib sollte zusätzlich noch eine intensive C≡N-Bande haben, die gegenüber der Frequenz im freien Liganden nur unwesentlich verschoben ist.

Neue Banden liegen bei 708 cm^{-1}, 738 cm^{-1}, 762 cm^{-1} und 840 cm^{-1} (p-substituierter Aromat), bei 1082 cm^{-1}, 1495 cm^{-1} und bei 1532 cm^{-1} und 1540 cm^{-1}.

Die Abspaltung in der TG geschieht in einer Stufe, die bei 290° C beginnt, ihr Maximum bei 360° C hat und bei 375° C

beendet ist. Erstaunlicherweise stimmt der gefundene Wert der Abspaltung mit 16,0 % gut mit dem erwarteten von 16,1 % überein, was darauf zurückgeführt wird, daß bei der hohen Abspaltungstemperatur der Dampfdruck des freigewordenen Liganden so hoch ist, daß er sofort nach Abspaltung den Meßtiegel verläßt und keine Gelegenheit zur Polymerisation mehr hat.

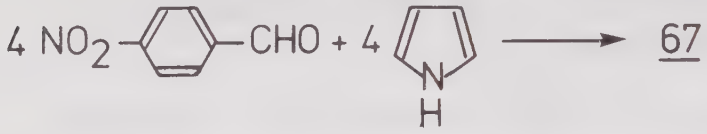
4.3. Tetraparanitrophenylporphyrin(p-NO_2TPP) als Makrozyklus

Substitution der peripheren Phenylringe mit elektronenziehenden oder schiebenden Gruppen oder Ersatz der ß-Pyrrol-H-Atome durch ebensolche Gruppen führt zu einer meßbaren Veränderung der Elektronendichte an den Pyrrol-N-Atomen.
Im Falle der Metallporphyrine mit Metallen, die verfügbare d-Orbitale besitzen, wirkt sich diese, als "cis-Effekt" bezeichnete, Wechselwirkung bis auf die axialen Liganden aus [206], dies läßt sich am Beispiel der Eisenporphinato-Carbonylkomplexe anhand der CO-Schwingungsfrequenz gut zeigen[207]:
Elektronenziehende Substituenten senken die Elektronendichte am Fe, sodaß die σ-Donorbindung zum Fe aus dem obersten besetzten, leicht antibindenden MO des CO verstärkt wird, während die π-Rückbindung in ein unbesetztes, antibindendes MO geschwächt wird, es resultiert ein Ansteigen der CO-Schwingungsfrequenz.
Wie aus der Redoxpotentialen gesehen werden kann, ist

p-NO_2TPP (67) gegenüber TPP (9) um rund 0,2 V oxidationsstabiler [208].

Aus diesen Überlegungen heraus sollte p-NO_2TPP (67) als Makrozyklus geeignet sein, durch den -M/-I-Effekt der vier Nitrogruppen die Elektronendichte am zentralen Eisenatom in den entsprechenden Komplexen so herabzusetzen, daß die Bindung zwischen axialem Ligand und Metallatom verstärkt wird.

Die Synthese von 67 erfolgt analog der von TPP (9):



Im Gegensatz zum entsprechenden o-Nitroanalogen gestaltet sich die Reinigung von 67 schwierig: unterschiedliche Reaktionszeiten und -temperaturen ergaben stets einen pulvrigen, schwarzen Rückstand, der trotz des Behandelns mit $CHCl_3$ und Aceton kaum eine Farbveränderung in Richtung des, für Porphyrine typischen dunkelblauvioletts zeigte.

Das Vorhandensein von 67 im Reaktionsrückstand läßt sich durch Digerieren desselben mit konz. H_2SO_4 beweisen: es bildet sich eine Lösung, die die für das Porphyrindikation typische, intensivgrüne Farbe zeigt. Als Reinigungsmethode für 67 läßt sich die entstandene Lösung jedoch nicht benutzen, da sich die entstandene hochviskose Lösung nur schlecht filtrieren läßt; der zurückbleibende feinpulvrige schwarze Rückstand verstopft zudem die Poren der Glasfilterfritte.

Die aus diesen beiden Tatsachen resultierende lange Filtrationszeit bedingt einen allmählichen Abbau von 67 in der konzentrierten Schwefelsäure: das IR-Spektrum der, nach dem Neutralisieren der Lösung gewonnenen Substanz war unbefriedigend.

Durch eine mehrmalige Kombination aus Dekantieren und Umkristallisieren aus heißem DMF konnte eine gewisse Reinigung erzielt werden; der schwarze Rückstand erwies sich wiederum in konz. H_2SO_4 als unlöslich. Das IR-Spektrum des so gewonnenen 67 stimmt mit den in der Literatur veröffentlichten Daten überein [187] (Abb. 43).

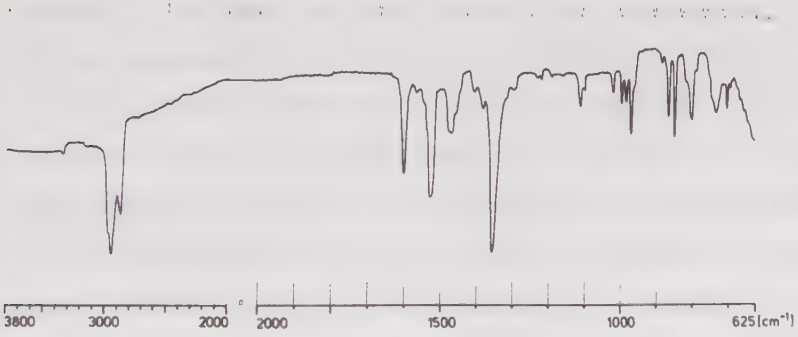


Abb.43 IR-Spektrum (Nujol) von p-NO_2TPP (67).

Das so grobgereinigte 67 wurde, wie bei TPP(9) beschrieben, zum entsprechenden Eisenporphinatobispyridinkomplex 68 umgesetzt:

$$p\text{-}NO_2TPP + Fe(acetat)_2 + Pyridin \rightarrow p\text{-}NO_2TPPFe(py)_2$$

Weder die IR-spektroskopischen Daten noch die Elementaranalysenwerte des Produkts 68 waren zufriedenstellend, weshalb ein Teil von 68 in einem Soxhlet-Extraktor unter N_2 mit Pyridin solange behandelt wurde, bis die ablaufende Lösung keine merkliche Färbung mehr hatte. Der schwarze Rückstand in der Hülse war wiederum in konz. H_2SO_4 unlöslich, während aus der Pyridinlösung ein dunkelblauviolettes Pulver ausfiel.

Wie die Ergebnisse der Elementaranalyse und der TG zeigen, führt die Extraktion zu einem sauberen Produkt 68. Die Abspaltung des Pyridins in der TG beginnt bei 155° C, erreicht bei 205° C ihr Maximum und ist bei 215° C beendet; das Maximum der Abspaltung liegt damit gegenüber $TPPFe(py)_2$ (55) um ca. 20° C höher. Ab 290° C beginnt eine allmähliche exotherme Zersetzung des Makrozyklus, die ihr Maximum bei 370° C hat. Der Rückstand der TG zeigt nicht mehr das für ein Eisenprophyrin typische IR-Spektrum, die breiten unstrukturierten Banden lassen auf eine Graphitisierung der Substanz schließen. Anstatt der geforderten 15,7 % werden nur 15,3 % Abspaltung gefunden.

Gegenüber 55 sind bei 68 im Fingerprintbereich die Banden des p-disubstituierten Aromaten neu, das IR-Spektrum wird dominiert von den sehr intensiven, breiten Absorptionen bei

1354 cm^{-1} und 1520 cm^{-1}, die durch die NO_2-Gruppen verursacht werden.

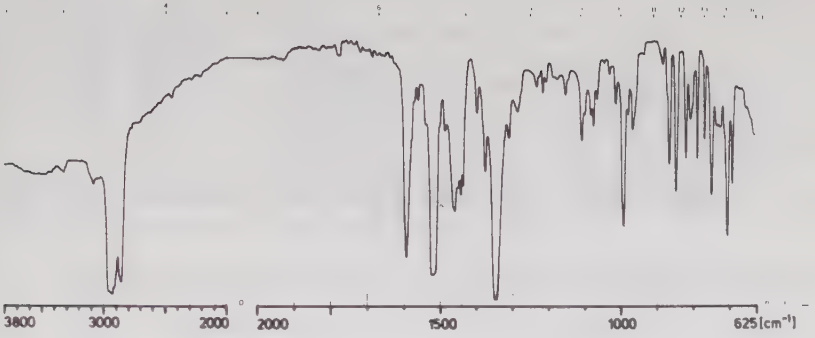


Abb.44 IR-Spektrum (Nujol) von p-NO_2TPPFe(py)$_2$ (68).

Das Massenspektrum zeigt nur den Peak des p-NO_2TPPFe bei m/e 848, der Makrozyklus wird im MS sukzessive so abgebaut, daß NO bzw. NO_2 abgespalten werden.

Die Darstellung der monomeren und polymeren Pyrazinkomplexe p-NO_2TPPFe(pyz)$_2$ (69) und [p-NO_2TPPFe(pyz)]$_n$ (70) erfolgte analog der von TPPFe(pyz)$_2$ (56) und [TPPFe(pyz)]$_n$ (60). Die Bande der C=C-Phenylschwingung bei 1600 cm^{-1} ist in 69 (Abb. 45) und 70 (Abb. 46) so intensiv und breit, daß die für 56 und 60 verwendete Methode der Analyse der zentrosymmetrischen Ringschwingung des Pyrazin bei 1590 cm^{-1} nicht angewandt werden kann, jedoch läßt sich bei der Bildung des Polymeren 70 eine relative Intensitätsabnahme der für das Pyrazin charakteristischen Banden bei 1410 cm^{-1} und 1020 cm^{-1} erkennen.

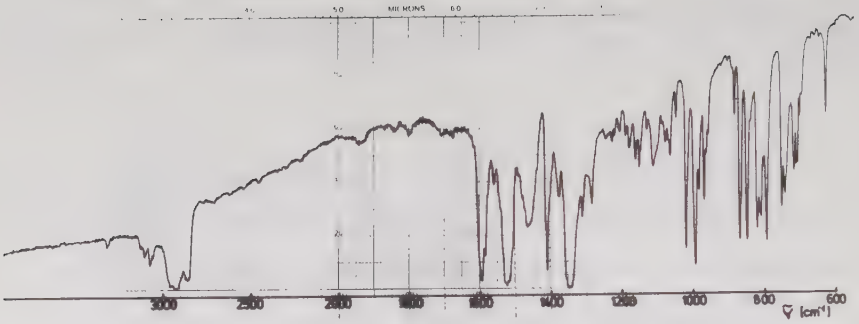


Abb.45 IR-Spektrum (Nujol) von p-NO_2TPPFe(pyz)$_2$ (69).

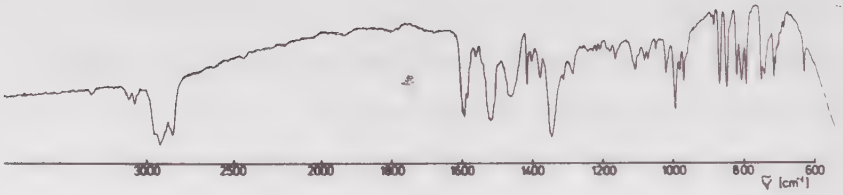


Abb.46 IR-Spektrum (Nujol) von [p-NO_2TPPFe(pyz)]$_n$ (7o).

In der TG/DTA-Messung von 69 wird das Pyrazin mit einem Gesamtmassenverlust von 15,8 % (entsprechend dem berechneten Wert) in zwei, annähernd gleichgroßen Stufen abgespalten: Beginn 1. Stufe 130° C, Maximum 150° C, Ende 160° C, das 2. Maximum liegt bei 175° C, das Ende der endothermen Abspaltung bei 200° C. Wie bei 68 und 70 liegt das Maximum

der exothermen Zersetzung wieder bei 370° C. Die noch weit geringere Löslichkeit von 67 als auch von 69 gegenüber den nicht nitrosubstituierten Tetraphenylporphyrinderivaten macht sich bei der Darstellung von 70 bemerkbar:
Die Reaktionszeit wurde gegenüber der Synthese von 60 um das 8-fache verlängert, da nach viertägiger Reaktion weder im IR noch in der TG eine signifikante Verschiebung in Richtung Polymerisation zu erkennen war.
Der Abspaltungsbereich in der TG ist sehr breit und reicht von 145° C, mit dem Maximum bei 205° C bis 220° C. Aus der Form des DTA/DTG-Signals kann geschlossen werden, daß es sich bei dem Polymeren 70 um ein relativ kurzkettiges Oligomeres handeln muß, da im Gegensatz zu allen anderen bisher vermessenen Polymeren hier eine Schulter auftaucht, die auf das Vorhandensein größerer Mengen an terminalem Pyrazin hinweist.
Während p-NO_2TPPFe(py)$_2$ (68) im Vergleich zu TPPFe(py)$_2$ (55) um ca. 20° C thermisch stabiler ist, liegen die Maxima der Abspaltung bei 69 und 70 um rund 50° C niedriger als bei 56 und 60. Die vier Nitrogruppen sorgen also hier nicht für eine thermische Stabilisierung der Abspaltung der Axialliganden; eine Interpretation dieses Sachverhalts ist rein spekulativ, da es sich bei der verminderten Stabilität auch um einen kinetischen oder einen Packungseffekt handeln kann.

4.4. FIR-Spektroskopie

FIR-Daten für TPP-Metallkomplexe sind kaum veröffentlicht [191], die Zuordnung der Metall-$N_{Makrozyklus}$-Schwingung ist relativ schwierig, da sie je nach Metall zwischen 245 cm^{-1} und 322 cm^{-1} liegen kann. Folgt man diesen Daten, so könnte die Bande bei 277 cm^{-1} im TPPFe(52) dieser Schwingung zugeordnet werden.

Eine weitere Zuordnung der zahlreichen Banden, insbesondere eine Unterscheidung zwischen Absorptionen, die vom Makrozyklus und solchen, die von den axialen Liganden herrühren, ist nicht möglich. Abbildung 47 zeigt die FIR-Spektren einiger ausgewählter Beispiele; die genauen Frequenzen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5:

FIR-Spektren einiger ausgewählter TPPFe-Komplexe

TPPFe	$(py)_2$	$(pyz)_2$	$(pyz)_n$	$(bpy)_2$	$(bpy)_n$	$(bpyac)_2$	$(bpyac)_n$
52	55	56	60	58	61	59	62
530	580	570	566	606	563	554	666
462	532	555	519	563	533	552	620
452	484	548	498	533	528	531	566
436	468	540	462	528	512	480	551
408	409	526	437	505	470	468	530
277	396	496	410	482	407	360	480
262	362	488	372	470	365	296	470
220	330	482	346	407	340	240	436
208	286	455	298	390	255	199	410
196	266	409	290	358	196		384
	243	360	206	352	170		337
	222	339	184	322			287
	207	333	172	261			262
	185	288		244			250
	170	267		196			243
	128	250					198
		242					170
		226					
		204					
		183					
		169					

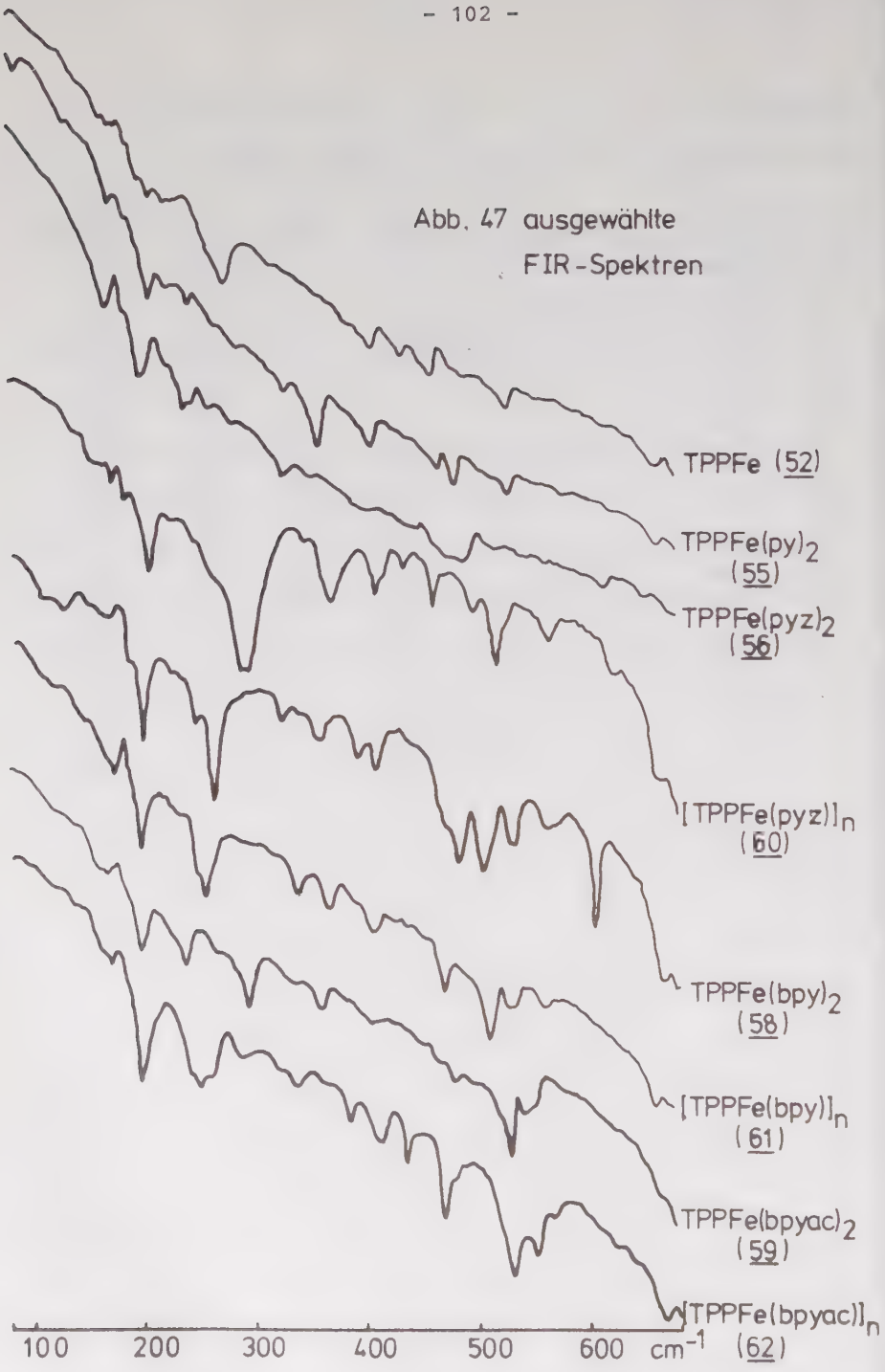


Abb. 47 ausgewählte FIR-Spektren

4.5. Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Stabilität der hergestellten Koordinationsverbindungen ist zu gering, um die für die Verdampfung und Ionisation nötigen Bedingungen im Massenspektrometer unzersetzt überstehen zu können. Man findet im MS daher als Peak mit der größten Masse stets nur das, durch die Abspaltung der axialen Liganden entstandene TPPFe (m/e 668).
Die Anwendung der schonenderen Felddesorptionsmethode beim hinreichend löslichen TPPFe(pip)$_2$ ergab ebenfalls nur als massereichsten Peak m/e 668.
In allen Fällen enthält das MS relativ wenig Bruchstücke, die mit einem Abbau des Makrozyklus' erklärt werden können: TPPFe-C_6H_5 = m/e 590; TPPFe- 2 C_6H_5 = 512. Daneben treten bei m/e 256, m/e 294 und m/e 334 die Signale der relativ stabilen, doppelt geladenen Ionen obengenannter Bruckstücke auf.
Im Bereich der niedrigen m/e-Werte erscheinen die Signale der jeweils abgespaltenen Liganden und ihrer entsprechenden Bruchstücke.

4.6. UV-Spektroskopie

Die Interpretation der Spektren von Porphyrinen und Metallporphyrinen beruht auf Modellen, die hauptsächlich von Gouterman vorgeschlagen wurden [209].
Das UV-Spektrum von TPP(9) ist vom Etio-Typ (Etioporphyrin= 2.7.12.17 Tetramethyl-3.8.13.18 tetraethylporphin) d.h.

neben der sehr intensiven, sogenannten Soretbande bei λ = 420 nm ($\epsilon = 4{,}7 \times 10^5$) treten im längerwelligen Bereich vier weitere Banden auf, die mit zunehmender Wellenlänge abnehmende Intensität zeigen und einen rund 100 mal kleineren Extinktionskoeffizienten haben (λ = 517 nm, $\epsilon = 1{,}8 \times 10^4$; λ = 550 nm, $\epsilon = 8 \times 10^3$; λ = 593 nm, $\epsilon = 5{,}3 \times 10^3$; λ = 651 nm, $\epsilon = 4{,}3 \times 10^3$). Bei reinem TPP(9) liegt die Bande I bei λ = 647 nm mit einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 3{,}4 \times 10^3$. Die Verschiebung der Bande zu einer größeren Wellenlänge und die Erhöhung der Absorption ist auf die Überlagerung mit der in diesem Bereich stark absorbierenden Bande des Chlorins 43 (λ = 654 nm, $\epsilon = 4 \times 10^4$) zu erklären, der Anteil an Chlorin beträgt 2,2 % [146]. Daß das UV-Spektrum von 9 dem Etio-Typ zuzuordnen ist, d.h. einem Porphyrinsystem, das im inneren Konjugationsweg nur über die "normale" Elektronendichte des Porphins verfügt, ist ein weiterer Beweis dafür, daß die vier meso-Phenylringe in Lösung nahezu senkrecht zur Ebene des Porphingerüsts stehen und somit kaum π-Wechselwirkung zwischen den Phenylringen und dem Porphinsystem möglich ist [210].

Durch die Bildung des Metallporphins vereinfacht sich das UV-Spektrum.

Einem Vorschlag von PLATT [211] folgend, werden die Banden im langwelligen Teil als Q-Banden, die Soretbande als B-Bande bezeichnet. Die UV-Spektren von Eisen(II)porphyrinen mit S=O gehören zum Typ der "hypso"-Spektren, d.h. sie verhalten sich wie "normale" Metallporphyrinspektren, die Ab-

sorptionen sind jedoch blauverschoben. Hierzu gehören alle Metallporphyrine mit Übergangsmetallen und gefüllten e_g-orbitalen [212].

Die UV-Spektren von 52 und 55 stimmen mit denen der Literatur überein [176], die Bandenlagen wurden aus den dort gezeichneten Graphen entnommen.

Als Problem bei der Aufnahme der UV-Spektren machte sich die unerwartet schlechte Löslichkeit der Monomeren und der Polymeren neben der extremen Oxidationsempfindlichkeit in Lösung bemerkbar. Trotz der Verwendung entgaster und N_2-gesättigter Lösungsmittel und dem Spülen der Küvetten mit N_2 zeigten manche Substanzen neben dem für sie typischen Spektrum noch die Bande des μ-Oxo-dimeren $(TPPFe)_2O$ (53). Die Anwendung der Reflexionsspektroskopie mit einer 1 % $BaSO_4$-Verreibung brachte neben der teilweisen Zersetzung der Substanzen das zusätzliche Problem, daß eine Korrelation der Banden zwischen Verreibung und Lösung nicht möglich ist, wie am Beispiel des TPP (9) gut gezeigt werden kann: die Soretbande liegt in der Verreibung bei 432 nm, die Q-Banden bei 518 nm, 564 nm, 595 nm und 656 nm (Vergleich s.S. 104).

Die von FUHRHOP [213] als Elektronentransfer vermittels des Pyrazins zwischen zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen der Eisenatome in Häminderivaten beschriebene breite Absorption bei ~800 nm konnte in diesem Bereich bei keiner Substanz mit den unterschiedlichsten Brückenliganden beobachtet werden. Stattdessen zeigen etliche Verreibungen eine breite Absorption zwischen 650 nm und 750 nm.

Ob diese dem gleichen Phänomen zuzuordnen sind, ist fraglich. Die UV-Daten der Verbindungen sind in Tabelle 6 (Lösung) und Tabelle 7 ($BaSO_4$-Verreibung) aufgestellt.

Eine genauere Interpretation der UV-Spektren wird durch die unsichere Lage der Banden erschwert. So sollten im hypso-Fall die Q-Bande (0,0) unter 570 nm liegen, was nicht bei allen Verbindungen zutrifft. Die Schulter bei ~ 480 nm im Spektrum von 55 wird einem charge-transfer zum Axialliganden (Pyridin) zugeschrieben, sie kann auch bei 56 und 58 sowie in 61 beobachtet werden. Die Lage der Q-Bande ändert sich kaum, auch wenn, wie in 65 die Soretbande nach 432 nm rotverschoben ist. Die unterschiedlichen σ-Donor/π-Akzeptoreigenschaften der Isocyanokomplexe 65 und 66 machen sich im UV bemerkbar: die große σ-Donorstärke des Benzylisocyanids bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte im Porphyrinring, sodaß die obige Rotverschiebung auftritt, während das stärkere π-Akzeptorverhalten des dib in 66 eine Blauverschiebung der Soretbande nach 409 nm hervorruft.

Tabelle 6:

UV-Daten von TPPFe-Komplexen in Lösung, Angabe in ( ):

Lösungsmittel, in dem das Spektrum aufgenommen wurde

C=$CHCl_3$, T=Toluol, Cl=Chlorbenzol, py=Pyridin; in nm

$(TPPFe)_2O$ (53)	(C)	414	510	574	611	
	(T)	419	509	572	611	
	(Cl)	409				
$TPPFe(py)_2$ (55)	(py)	422	467sh	526	559	599
$TPPFe(pyz)_2$ (56)	(T)	413	572	611	658	216)
	(Cl)	426	528	558sh		
$TPPFe(2,6\text{-Dimepyz})_2$ (57)	(T)	413	530	618		
$TPPFe(bpy)_2$ (58)	(C)	413	509	579		
	(T)	416	510	579		
	(Cl)	423	532			
$TPPFe(bpyac)_2$ (59)	(Cl)	293	313	406	504	573
$TPPFe(dabco)_2$ (63)	(T)	408	571	611	652	
	(Cl)	412	504	573	615	
$TPPFe(CN\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5)_2$ (65)	(Cl)	413sh	432	532	575	
$[TPPFe(pyz)]_n$ (60)	(T)	409	572	611		
$[TPPFe(bpy)]_n$ (61)	(T)	406	570	611		
$[TPPFe(dib)]_n$ (66)	(T)	409	571	611	652	

Tabelle 7:

UV-Daten der TPPFe-Komplexe als 1 % $BaSO_4$-Verreibung, gemessen gegen $BaSO_4$ als Weißstandard in nm, die Soretbande ist unterstrichen, die im Langwelligen bei manchen Verbindungen auftretende breite Absorption in ( ).

$(TPPFe)_2O$ (53)	410	570				
$TPPFe(pyz)_2$ (56)	422	459sh	529	558	(615-655)	
$TPPFe(bpy)_2$ (58)	418	469sh	530	561	570	(625-750)
$TPPFe(2,6\text{-}Dimepyz)_2$ (57)	412	532	569			
$TPPFe(bpyac)_2$ (59)	416	530	569	(625-775)		
$p\text{-}NO_2TPPFe(pyz)_2$ (69)	420	524	571	640	648	
$[TPPFe(pyz)]_n$ (60)	416	526	571	623	(650-750)	
$[TPPFe(bpy)]_n$ (61)	414	477sh	528	562	(615-725)	
$[TPPFe(bpyac)]_n$ (62)	420	530	571			
$[p\text{-}NO_2TPPFe(pyz)]_n$ (70)	422	526	658	589sh	648	

5. LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

5.1. Vorbemerkungen

Ziel dieser Arbeit war es, neben der Information über den Einfluß des Makrozyklus TPP(9) auf die Leitfähigkeit zusätzlich wegen der Löslichkeit des metallfreien Makrozyklus' Einkristalle der Polymeren züchten zu können, um daran die Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen. Wie es sich jedoch gezeigt hat, sind sowohl die Monomeren als auch, in verstärktem Maße, die Polymeren schwerlöslich und oxidationsempfindlich. Alle Polymeren wurden daher nur als mikrokristalline Pulver erhalten. Wie bereits in Kap. 1.3. dargelegt, können die an Pulvern gemessenen Leitfähigkeiten wegen unterschiedlicher Korngrößen, Korngrenzwiderständen und der, an der großen Oberfläche der Pulver möglichen Adsorption von Gasen, stark streuen.

5.2. Zur Meßanordnung und Methodik

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte in einer Apparatur, die analog der von WÖHRLE [52] aufgebaut ist. Der Meßbereich dieser Anordnung erstreckt sich aufgrund der apparativen Ausstattung von 10^{-13} $S \cdot cm^{-1}$ bis 10^{-6} $S \cdot cm^{-1}$. Es wird unter einem Druck von 1 kbar (10^8 Pa) gearbeitet, um eine gute Kontaktierung zwischen den einzelnen Kristalliten und zwischen der so hergestellten Pille und den Elektroden zu bekommen.

Der Nachteil dieser sogenannten "2-Punkt-Methode" liegt darin, daß die Probe durch den, den Spannungsabfall erzeugenden Widerstand und dem damit verbundenen Stromfluß thermisch belastet wird bzw. chemischen Veränderungen unterworfen sein kann.

Die schonendere, stromlose "4-Kontakt-Methode" nach VAN DER PAUW [214] ließ sich wegen des zur Verfügung stehenden Meßbereichs (10^{-7} - 10^{2} $S \cdot cm^{-1}$) nicht auf die Messung der hier dargestellten Substanzen anwenden.

Die mikrokristallinen Pulver wurden zu Pillen von 13 mm Ø und 0,4 - 0,8 mm Dicke bei einem Druck von 1 kbar (10^{8} Pa) gepresst und unter diesem Druck bei Raumtemperatur an der Luft gemessen. Von jedem Ansatz wurden zwei Proben vermessen.

Die spezifische elektrische Raumtemperaturleitfähigkeit errechnet sich bei der 2-Punkt-Methode nach

$$\sigma = \frac{d \cdot I}{F \cdot U} \qquad S \cdot cm^{-1}$$

U = angelegte Spannung I = gemessener Strom

d = Dicke des Preßlings F = Fläche des Preßlings

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8:

Leitfähigkeiten der TPPFe-Komplexe in $S \cdot cm^{-1}$

TPPFe(52)	$1 \cdot 10^{-13}$	TPPFeCl	$7 \cdot 10^{-13}$
$TPPFe(py)_2$(55)	$4 \cdot 10^{-10}$		
$TPPFe(pyz)_2$(56)	$3 \cdot 10^{-12}$	$[TPPFe(pyz)]_n$(60)	$2 \cdot 10^{-8}$
$TPPFe(bpy)_2$(58)	$4 \cdot 10^{-12}$	$[TPPFe(bpy)]_n$(61)	$1 \cdot 10^{-8}$
$TPPFe(bpyac)_2$(59)	$6 \cdot 10^{-9}$	$[TPPFe(bpyac)]_n$(62)	$8 \cdot 10^{-9}$
$TPPFe(CN\text{-}CH_2C_6H_5)_2$	$< 10^{-13}$	$[TPPFe(dib)]_n$(66)	$1 \cdot 10^{-8}$
$TPPFe(dabco)_2$(63)	$1 \cdot 10^{-12}$	$[TPPFe(dabco)]_n$(64)	$2 \cdot 10^{-12}$
$p\text{-}NO_2TPPFe(pyz)_2$(69)	$< 10^{-13}$	$[p\text{-}NO_2TPPFe(pyz)]_n$ (70)	$6 \cdot 10^{-10}$

5.3. Diskussion der Meßergebnisse

Nach der Bildung der Polymeren steigt die Leitfähigkeit bei allen Verbindungen außer bei 62 und 64 um vier Größenordnungen an gegenüber dem Wert des Monomeren. Daß bei der Bildung von 64 die Leitfähigkeit nicht ansteigt, kann als Beweis für die Notwendigkeit gelten, als Brückenliganden nur solche Moleküle zu verwenden, die über delokalisierbare π-Elektronensysteme verfügen.

Obwohl die Leitfähigkeit des Bispyridylacetylenkomplexes 62 um rund drei Zehnerpotenzen größer ist als die des dabco-Komplexes und fast an die Werte der anderen Polymeren heranreicht, ist doch als Besonderheit die nur geringe Leitfähigkeitszunahme bei der Polymerisation zu bemerken.

Differenzen, die unter einer Zehnerpotenz liegen, müssen wegen der vielen, bei der Messung auftretenden Fehlerquellen (Druck und Temperaturschwankungen, Fehler bei der Dickenmessung) zudem kritisch betrachtet werden.
Die nur geringe Zunahme der Leitfähigkeit kann entweder auf die schlechtere π-Delokalisierungseigenschaft des Brückenliganden, wie sie auch schon von anderen Autoren [127] gefunden wurde oder auf das Vorliegen einer besonderen Kristallpackung im Monomeren 59 zurückgeführt werden. Das eine Argument hieße, daß die Acetylenbrücke quasi als "Elektronenfalle" fungiert und somit keine gute Delokalisierung und damit Steigerung der Leitfähigkeit möglich ist, das andere, daß im Monomer 59 durch die Packung eine Art "Polymereffekt" erzeugt wird, der zu einer höheren Leitfähigkeit führt, wie sie im tatsächlichen Monomeren vorliegen würde.

5.4. Vergleichende Betrachtung zum Einfluß des Makrozyklus

In Tabelle 9 ist eine Reihe von Komplexen aufgelistet, die alle neben dem unterschiedlichen quadratisch planaren Makrozyklus noch den gleichen Brückenliganden enthalten:

Tabelle 9:

Pyrazinpolymere mit verschiedenen Makrozyklen in $S \cdot cm^{-1}$

$[TPPFe(pyz)]_n$	$2 \cdot 10^{-8}$
$[PcFe(pyz)]_n$	$9 \cdot 10^{-7}$ 215)
$[taaFe(pyz)]_n$	$2 \cdot 10^{-7}$ 215)
$[(dmgH)_2Fe(pyz)]_n$	$4 \cdot 10^{-9}$
$[(dpgH)_2Fe(pyz)]_n$	$7 \cdot 10^{-10}$
$[HpFe(pyz)]_n$	$2 \cdot 10^{-9}$

Die Differenz von drei Größenordnungen zwischen der besten und der schlechtesten Leitfähigkeit in obigen Systemen läßt vermuten, daß bei gleichem Brückenligand das Maß der Leitfähigkeit abhängt vom Vermögen der vier "makrozyklischen N-Atome" über das Eisenatom einen Teil ihrer Elektronendichte an die lineare Kette zur Verfügung zu stellen.

Diese Vermutung kann beim Vergleich der Leitfähigkeit von 66 mit der von $[PcFe(dib)]_n$ ($2 \cdot 10^{-5}$ $S \cdot cm^{-1}$) bestätigt werden, trifft jedoch für das Paar 61 und $[PcFe(bpy)]_n$ ($2 \cdot 10^{-8}$ $S \cdot cm^{-1}$), das die gleiche Leitfähigkeit zeigt, nicht zu. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.
Es ist festzustellen, daß TPP (9) als Makrozyklus, sowohl was die Leitfähigkeit als auch die Oxidationsstabilität anbelangt, gegenüber Pc den schlechteren Liganden darstellt. Obwohl die TG/DTA-Messungen keinen Hinweis auf eine stärkere Bindung Metall-Brückenligand lieferten, scheint doch ein Elektronenzug in Richtung der Nitrogruppen in den

Komplexen 69 und 70 für eine schlechtere Leitfähigkeit zu sorgen. Zwar steigt die Leitfähigkeit nach der Polymerisation um mindestens vier Größenordnungen an, liegt aber mit $\sim 10^{-10}$ S · cm^{-1} ähnlich schlecht wie im vergleichbaren, aufgrund der 16 Chloratome ein Elektronendefizit zeigenden $[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$. Dies kann als weitere Unterstützung der obigen Vermutung gelten.

5.5. Diskussion des Einflusses von Lösungsmittel und Oxidationseffekten auf die Leitfähigkeit.

Lösungsmitteleinschluß in den Polymeren führt zu keiner Steigerung der Leitfähigkeit. Bei $[TPPFe(bpy)]_n$ (61), das ohne Lösungsmittel dargestellt wurde, steigt die Leitfähigkeit sogar um eine Größenordnung an. Eine Dotierung durch Luftsauerstoff kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch sollte sich dieser Dotierungseffekt so gleichmäßig sowohl auf die Monomeren als auch die Polymeren auswirken, daß keine so großen Leitfähigkeitssteigerungen nach der Polymerenbildung mehr auftreten sollten.
Ebenso kann eine Dotierung durch partielle Oxidation der Eisen(II)verbindungen zu Eisen(III)verbindungen als Grund für die Leitfähigkeitssteigerungen ausgeschlossen werden. Das Vorliegen einer "gemischt-valenten" Spezies führt zu keiner Erhöhung der Leitfähigkeit, was durch die Synthese des Komplexes $TPPFe(pyz)_2$ · TPPFeCl (71) gezeigt werden konnte. 71 wird aus der Schmelze isoliert und nach IR und

Elementaranalyse als eine Mischung aus 56 und TPPFeCl betrachtet. Der Versuch, daraus ein Polymeres nach den üblichen Methoden darzustellen, mißlang: es sind bislang keine TPPFe(III)-Komplexe gefaßt worden, in denen Basen aus π-Unterschußaromaten als axiale Liganden fungieren. So isoliert man beim Versuch, Monomere der Form TPPFe(III) $(B)_2Cl$ herzustellen, sowohl mit Pyrazin als auch mit Bipyridin als Basen (B) aus der Schmelze stets nur das ligandenfreie TPPFeCl. Die Leitfähigkeit des "Komplexes" 71 liegt bei $2 \cdot 10^{-11}$ $S \cdot cm^{-1}$, die des "Polymerversuchs" bei $1 \cdot 10^{-10}$ $S \cdot cm^{-1}$.

Proben, die einen gewissen Prozentsatz $(TPPFe)_2O$ (53) enthalten, leiten durchweg schlechter als die μ-oxo freien Substanzen; ein Dotierungseffekt mittels Eisen(III)verbindungen ist somit auszuschließen.

Orientierende Dotierungsversuche mit gasförmigem Jod ergaben bei dem Polymeren $[TPPFe(pyz)]_n$ (60) nur Steigerungen der Leitfähigkeit um maximal zwei Größenordnungen, nur im Fall von TPPFe(52) stieg die Leitfähigkeit nach Dotierung auf $2 \cdot 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$ an, die Verbindung ist als $TPPFeI_{0,33}$ zu formulieren, die Dotierung der analogen TPPNi-Verbindung führt zum $TPPNiI_{0,66}$, das entgegen dem Pc-Derivat ebenfalls nur eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$ zeigt.

Neben den nur geringen Unterschieden der Redoxpotentiale für die Ring- als auch die Zentralmetalloxidation [217], dürften vor allem sterische Effekte für die großen Differenzen in der Leitfähigkeit verantwortlich sein, da im Pc-Derivat die

Pc-Ringe sich überlappen können, während dies in den TPP-Verbindungen wegen der sperrigen Phenylseitengruppen erschwert ist.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit sollten eindimensional über lineare zweizähnige Brückenliganden verknüpfte, polymere Tetraphenylporphinatoeisen(II)-komplexe dargestellt und ihre elektrischen Leitfähigkeiten untersucht werden.
Ausgehend von der verbesserten Synthese des Bispyridyltetraphenylporphinatoeisens (55) (s.S. 58) konnte durch Abspaltung der beiden bisaxialen Pyridinliganden bei 200° C im Hochvakuum erstmalig sehr reines Tetraphenylporphinatoeisen(II) (52) dargestellt werden (s.S. 59).

Die Reaktion von TPPFe(py)$_2$ (55) bzw. von TPPFe (52) mit einem großen Überschuß der bidentalen Liganden Pyrazin 2,6-Dimethylpyrazin, 4,4'-Bipyridin und 4,4'-Bispyridylacetylen in der Schmelze führt zu den entsprechenden hexakoordinierten Monomerkomplexen TPPFe(pyz)$_2$ (56), TPPFe (2,6-Dimepyz)$_2$ (57), TPPFe(bpy)$_2$ (58) und TPPFe(bpyac)$_2$ (59) (s.S. 60). Der Monomercharakter der Verbindungen TPPFe(pyz)$_2$ (56), TPPFe(bpy)$_2$ (58) und TPPFe(bpyac)$_2$ (59), die als axiale Liganden potentiell zweizähnige Moleküle tragen, konnte mittels TG/DTA-Messungen (s.S. 67) in Verbindung mit den IR-Spektren und der Elementaranalyse bestätigt werden.
Für das Bispyrazintetraphenylporphinatoeisen(II), TPPFe (pyz)$_2$ (56) ließ sich der Monomercharakter zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse beweisen (s.S. 63).

Die Verwendung des reinen σ-Donorliganden 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-oktan (dabco) ergibt den entsprechenden Komplex $TPPFe(dabco)_2 \cdot dabco$ (63) (s.S. 87).

Zur Darstellung eines monomeren TPPFe-Komplexes mit einer σ-Donor/ π-Akzeptor-Eisen-Kohlenstoff-Bindung mit sp-hybridisiertem C-Atom wurde Benzylisonitril als Ligand benutzt, da ein entsprechender Monomerkomplex mit 1,4-Diisocyanobenzol nicht zugänglich war. Dargestellt wurde der Komplex $TPPFe(bzNC)_2$ (65) (s.S. 90).

Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der entsprechenden Polymerkomplexe ist die Umsetzung der Monomeren $TPPFe(pyz)_2$ (56), $TPPFe(bpy)_2$ (58), $TPPFe(bpyac)_2$ (59) und $TPPFe(dabco)_2 \cdot dabco$ (63) in einem inerten Lösungsmittel.

Man erhält so die (μ-Pyrazin)-(60), (μ-4,4'-Bipyridin)-(61), (μ-4,4'Bispyridylacetylen)-(62), (μ-dabco)-(64) Polymerkomplexe des TPPFe (s.S. 71).

Den Komplex μ-1,4-Diisocyanobenzol(tetraphenylporphinato) eisen (66) erhält man durch Umsetzung in Chlorbenzol von $TPPFe(py)_2$ (55) mit einem 1,1-fachen molaren Überschuß an 1,4-Diisocyanobenzol(s.S. 90).

Die Polymerstruktur läßt sich durch die IR-Spektren, die TG/DTA-Daten und aus den zugehörigen Elementaranalysen herleiten. Als ein Beweis für das Vorliegen der Hexakoordination des Eisens in den Polymeren kann eine weitere Synthese des Polymers $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) gelten:

Erhitzen der Reaktionsschmelze über die, aus der TG/DTA entnommene Zersetzungstemperatur des Monomeren $TPPFe(bpy)_2$ (58) und anschließendes Tempern der Schmelze unterhalb dieser Temperatur. Die TG/DTA- und IR-Daten des so gewonnenen $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) decken sich mit denen des durch Umsetzung in Chlorbenzol hergestellten 61 (s.S. 72). Die elektrischen Leitfähigkeiten der Polymeren $[TPPFe(pyz)]_n$ (60), $[TPPFe(bpy)]_n$ (61) und $[TPPFe(dib)]_n$ (66) liegen in der Größenordnung $\sim 10^{-8}$ $S \cdot cm^{-1}$ und sind um rund vier Zehnerpotenzen größer als die der Monomeren $TPPFe(pyz)_2$ (56), $TPPFe(bpy)_2$ (58) und, bedingt vergleichbar $TPPFe(bzNC)_2$ (65) (s.S. 111).

Nur im Falle von 4,4'-Bispyridylacetylen als Brückenligand ergibt sich nach der Polymerenbildung zu $[TPPFe(bpyac)]_n$ (62) keine nennenswerte Leitfähigkeitssteigerung, was entweder auf Packungseffekte oder auf die verminderten Leitfähigkeitseigenschaften des Brückenliganden zurückgeführt werden kann; die Leitfähigkeit des Polymers liegt mit $7{,}5 \cdot 10^{-9}$ $S \cdot cm^{-1}$ jedoch nur geringfügig unter der der anderen Komplexe (s.S. 112).

Eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit ($\sim 10^{-12}$ $S \cdot cm^{-1}$) zeigen die Komplexe $TPPFe(dabco)_2 \cdot dabco$ (63) und $[TPPFe(dabco)]_n$ (64) in denen der nicht konjugationsfähige Brückenligand dabco eingesetzt wurde (s.S. 111).

Vergleicht man die Leitfähigkeit des Pyrazinpolymers $[TPPFe(pyz)]_n$ (60) mit der anderer Pyrazinpolymerkomplexe mit verschiedenen Makrozyklen, so stellt man fest, daß

TPP (9) als Makrozyklus nach Pc (3) und taa (16) die besten Leitfähigkeitswerte ergibt, wenngleich auch um knapp zwei Größenordnungen geringer.

Die Verwendung von Tetranitrophenylporphyrin (67) als Makrozyklus ergab nicht die erwartete größere thermische Stabilität der monomeren und polymeren Eisen-Pyrazin-Komplexe p-NO_2TPPFe(pyz)$_2$ (69) und [p-NO_2TPPFe(pyz)]$_n$ (70) (s.S. 93).

Ebenso stieg zwar die Leitfähigkeit nach der Polymerisation von 69 zu 70 um rund vier Zehnerpotenzen auf $\sim 10^{-10}$ S·cm^{-1} an, liegt aber deutlich unter den Werten der Komplexe mit unsubstituiertem TPP (9) als Makrozyklus.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Vorbemerkungen

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie

Pye Unicam SP 1000

Perkin Elmer 398

Die Spektren wurden von Nujolverreibungen zwischen NaCl-Platten aufgenommen.

FIR-Spektroskopie

Bruker IFS 114 c

Die Aufnahmen wurden von Polyethylen-Presslingen angefertigt.

UV-VIS-Spektroskopie

Beckman Acta MVII

Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und mit N_2 gesättigt. Die Reflexionsspektren wurden als 1 % $BaSO_4$-Verreibung gegen $BaSO_4$ als Weißstandard aufgenommen.

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

Einlaßsystem direkt, Ionenquellentemperatur 200° C, Elektronenenergie 70 eV

Raman-Spektroskopie

Varian Cary 82

Laser: Spectra Physics Model 164, Ausgangsleistung 500 mW, Anregungswellenlänge 568,2 nm.

Thermogravimetrie

Netzsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 429

C,H,N-Analyse

Carlo-Erba Elemental Analyzer 1104

Cl: mercurimetrische Titration (SCHÖNIGER-Aufschluß [218])

I : nach LEIPERT [219]

Fe: Komplexometrische Titration mit Titriplex, 5 %-Lösung von Sulfosalicylsäure als Indiaktor [165].

2-Kontakt-Leitfähigkeitsmessung

Konstantspannungsquelle: Keithley 240 A High Voltage Supply

Strommeßgerät: Keithley 150 B Microvolt Ammeter

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Analysen danke ich den Damen und Herren:

H. Bartholomä, G. Farag, Dr. W. Hiller, R. Hüpper, A. Kretlow, Prof. Dr. D. Krug, Dipl.-Chem. R. Schmid, H.J. Wurmstich.

7.2. Ausgangsverbindungen

Die Synthesen und Umsetzungen der Eisen(II)porphyrinderivate wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer N_2-Atmosphäre in Schlenkgefäßen durchgeführt. Die für die Reaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden durch geeignete Verfahren gereinigt und getrocknet [220]. 4,4'-Bipyridin (Merck) und 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] -oktan (EGA) wurden vor der Verwendung sublimiert,

Pyrazin (EGA) gasförmig über Molsieb geleitet. 2,6-Dimethylpyrazin (EGA) 1,2-Di(4-pyridly)ethylen (EGA) und Benzylisonitril (EGA) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Synthesen von TPPFe(pip)$_2$ [173-175], TPPFeCl [221], (TPPFe)$_2$O [166] und des Eisen(II)acetats [177] erfolgten nach den angegebenen Literaturvorschriften.

7.2.1. 5.10.15.20 Tetraphenylporphyrin (9) [145]

In einem 3 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern versehen, werden 2 l frisch destillierte Propionsäure auf 100° C erwärmt. Aus den Tropftrichtern läßt man 34 ml frisch destilliertes Pyrrol (33 g; 0.49 mol) und 48 ml frisch destillierten Benzaldehyd (50 g; 0.47 mol) langsam zutropfen; die Lösung färbt sich dabei allmählich dunkel. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 25 min zum Sieden. Weitere 25 min wird unter Durchleiten von Luft erhitzt [222], um den Gehalt an Chlorin (43) zu vermindern. Man läßt über Nacht abkühlen und saugt die blauvioletten Kristalle über eine Porzellanfritte ab, wäscht mehrmals mit heißem Wasser und anschließend mit Methanol. Die Kristalle werden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 16.4 g = 22.7 % d.Th.

Die Bestimmung des Chlorin-Gehalts ergab einen Wert von 2.2 % [146].

Nach der Oxidation des Chlorins (43) zum Porphyrin mit 2,3-Dichlor-4,5-dicyan-p-benzochinon (Merck) [223] kann

der Chlorin-Gehalt nicht mehr UV-spektroskopisch bestimmt werden.

$C_{44}H_{30}N_4$	Ber.:	C 85.96	H 4.92	N 9.11
(614.75)	Gef.:	C 85.79	H 5.04	N 9.22

7.2.2. Bispyridin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato) eisen(II) (55)

5.8 g Eisen(II)acetat [177] (30 mmol) und 20.4 g TPP(9) werden in 250 ml Pyridin gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird über eine G3-Fritte filtriert und überschüssiges Pyridin solange abdestilliert, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Danach läßt man erkalten und engt im Vakuum das Pyridin bis auf 50 ml ein. Die so erhaltenen Kristalle werden über eine G3-Filterfritte abgenutscht und mehrere Tage bei Raumtemperatur im Hochvakuum (1 Pa) getrocknet.

Ausbeute: 16 g = 64 % d.Th.

$C_{54}H_{38}N_6Fe$	Ber.:	C 78.44	H 4.63	N 10.16
(826.74)	Gef.:	C 78.69	H 4.62	N 10.20

IR: Abb. 35, S. 83

TG/DTA: Tab. 3, S. 67

7.2.3. 5.10.15.20 Tetraphenylporphinatoeisen(II) (52)

1.6 g $TPPFe(py)_2$ (55) (2 mmol) werden im Hochvakuum (0.5 Pa) 5 h auf 240° C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man in quantitativer Ausbeute blaugraue Kristalle von (52).

$C_{44}H_{28}N_4Fe$	Ber.:	C 79.04	H 4.22	N 8.38
(668.54)	Gef.:	C 79.09	H 4.24	N 8.39

IR: Abb. 30, S. 77

7.3. Umsetzungen zur Darstellung bisaxialer Monomerkomplexe

7.3.1. Vorbemerkung

Nachdem die Umsetzungen der Liganden mit TPPFe (52) als auch mit $TPPFe(py)_2$ (55) zu den gleichen Ergebnissen führen (IR-Spektren, TG/DTA-Daten, Elementaranalyse) sind im Folgenden stellvertretend jeweils nur die Reaktionen von (55) mit den Liganden beschrieben.
Die Reaktionen von (52) mit den Liganden verliefen analog. Da die entsprechenden einzuführenden Liganden in einem 20-50 -fachen molaren Überschuß, bezogen auf (55), vorlagen, verliefen die Reaktionen alle quantitativ; die Ausbeuten liegen, bedingt durch Verluste beim Auswiegen, zwischen 90 % und 95 %.

7.3.2.1. Bispyrazin (5.10.15.20 tetraphenylporphinato) eisen(II) (56)

1 mmol TPPFe (52) (670 mg) und 4 g Pyrazin (50 mmol) werden unter Rühren auf 65° C erwärmt. Die weinrote Schmelze läßt man nach 36 h abkühlen und sublimiert den Überschuß an Pyrazin bei 0.5 Pa bei Raumtemperatur ab.

$C_{52}H_{36}N_8Fe$ Ber.: C 75.36 H 4.38 N 13.52
(828.72) Gef.: C 75.50 H 4.61 N 13.56

IR: Abb. 31, S. 80

TG/DTA: Tab. 3, S. 67

7.3.2.2. Bispyrazin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato) eisen(II) (56)

1 mmol $TPPFe(py)_2$ (55) (830 mg) und 4 g Pyrazin (50 mmol) werden unter Rühren auf 65° C erwärmt. Die Schmelze wird nach 24 h in 5°C/h-Schritten langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das an den kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes abgeschiedene Pyridin und das überschüssige Pyrazin werden anschließend bei 1 Pa und Raumtemperatur absublimiert.

$C_{52}H_{36}N_8Fe$ Ber.: C 75.36 H 4.38 N 13.52
(828.72) Gef.: C 74.93 H 4.48 N 13.46

IR: Abb. 31, S. 80

TG/DTA: Tab. 3, S. 67

7.3.3. Bis-2,6-dimethylpyrazin(5.10.15.20 tetraphenyl-porphinato)eisen(II) (57)

1 mmol $TPPFe(py)_2$ (55) (830 mg) und 4 g 2,6-Dimethylpyrazin (37 mmol) werden unter Rühren 30 h auf 60° C erwärmt. Die erkaltete Schmelze wird anschließend bei Raumtemperatur bei 0.5 Pa vom überschüssigen Liganden befreit.

$C_{56}H_{44}N_8Fe$	Ber.:	C 76.01	H 5.01	N 12.66
(884.82)	Gef.:	C 76.80	H 5.33	N 12.06

IR. Abb. 32, S. 80

TG/DTA: Tab. 3, S. 67

7.3.4. Bis-4,4'-bipyridin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (58)

1 mmol $TPPFe(py)_2$ (55) (830 mg) und 3.5 g 4,4'-Bipyridin (22 mmol) werden 48 h unter Rühren auf 125° C erhitzt. Anschließend wird der Ligand bei 80° C im Hochvakuum bei 0.5 Pa absublimiert (72 h).

$C_{64}H_{44}N_8Fe$	Ber.:	C 78.35	H 4.52	N 11.42
(980.94)	Gef.:	C 78.78	H 4.56	N 11.47

IR. Abb. 34, S. 82

TG/DTA: Tab. 3, S. 67

7.3.5. Bis-4,4'-bispyridylacetylen(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (59)

7.3.5.1. Darstellung von 4,4'-Bispyridylacetylen

Die Darstellung folgte im Wesentlichen der von LUDI und TANNER veröffentlichten Synthese [127].

5 g trans-1,2-Di(4-pyridyl)ethylen werden in 65 ml 48 % HBr bei 0° C gelöst und 15.4 g Brom (4.9 ml) unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Bromzugabe wird unter Rühren 1 h auf 120° C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° C wird das orangefarbene Produkt abfiltriert.

Dieses Produkt (1,2-Dibrom-4,4'-bispyridylethan · 2HBr) wird nun zu einem großen Überschuß 2 M NaOH in kleinen Portionen unter Rühren zugegeben. Das ausgefallene Produkt sollte schneeweiß sein, eventuelle Färbungen sind auf noch anhaftendes Hydrobromid zurückzuführen. Die Behandlung mit 2 M NaOH ist dann zu wiederholen.

Anschließend wird mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 98 % d.Th.

Zur Dehydrierung werden 5 g 1,2-Dibrom-4,4'-bispyridylethan zu einer Lösung aus 6.7 g Kaliumtertiärbutylat in 100 ml absolutem tert. Butanol gegeben. Die Lösung wird 30 min bis zum Rückfluß erhitzt, mit Wasser versetzt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Ether wird im Rotationsverdampfer abgezogen, das Produkt aus Petrolether 60/90

umkristallisiert und im Hochvakuum bei 0.5 Pa bei 100° C sublimiert.

Ausbeute: 2.1 g = 80 % d.Th.

Schmelzpunkt: 115-116° C (entspr. d. Lit.wert)

7.3.5.2. Bis-4,4'-bispyridylacetylen(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (59)

830 mg $TPPFe(py)_2$ (55) (1 mmol) und 3.6 g 4,4'-Bispyridylacetylen (20 mmol) werden bei 125° C 72 h gerührt. Nach dem Abkühlen der Schmelze wird der Überschuß an Ligand bei 0.5 Pa und 110° C absublimiert.

$C_{68}H_{44}N_8Fe$	Ber.:	C 79.37	H 4.31	N 10.89
(1028.98)	Gef.:	C 79.72	H 4.67	N 11.46

IR: Abb. 37, S. 85

TG/DTA: Tab. 3, S. 67

7.3.6. Bis-1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan (5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) · 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (63)

830 mg $TPPFe(py)_2$ (55) (1 mmol) werden mit 3 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (26 mmol) 24 h unter Rühren auf 180° C erhitzt. Nach dem langsamen Abkühlenlassen der Schmelze auf Raumtemperatur wird der Überschuß an dabco bei 1 Pa absublimiert.

$C_{62}H_{44}N_{10}Fe$	Ber.:	C 74.08	H 6.42	N 13.94
(1005.05)	Gef.:	C 74.25	H 6.56	N 14.13

IR: Abb. 39, S. 88

TG: Gesamtmassenverlust ≙ 37,6 %, ber. 37,5 % (-3dabco)

DTA: 110° - 325° C, endotherm

7.3.7. Bisbenzylisonitril(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (65)

830 mg $TPPFe(py)_2$ (55) (1 mmol) und 3 ml Benzylisonitril (2.9 g; 24 mmol) werden bei 45° C für 24 h gerührt. Der Ligandenüberschuß wird bei 0.5 Pa bei Raumtemperatur abdestilliert, das Produkt (65) anschließend intensiv mit Methanol gewaschen.

$C_{60}H_{62}N_6Fe$	Ber.:	C 79.81	H 4.69	N 9.31
(902.84)	Gef.:	C 80.21	H 4.90	N 9.42

IR. Abb. 41, S. 91

TG: Gesamtmassenverlust ≙ 22,4 %, ber. 25,9 %

DTA: 230° - 310° C, endotherm

7.4. Polymere Tetraphenylporphinatoeisen(II)komplexe mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 4,4'-Bispyridylacetylen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan und 1,4-Diisocyanobenzol.

7.4.1. Vorbemerkung

Die Darstellung der Polymeren ließ sich generell aus den Monomerkomplexen durch Umsetzung in Chlorbenzol durchführen, mit der Ausnahme des 1,4-Diisocyanobenzolkomplexes.

Die Darstellung des 4,4'-Bipyridinpolymerkomplexes wird nur für die alternative Methode mittels Schmelzreaktion beschrieben. Die Elementaranalysenwerte sind, sowei aus der TG erkennbar, um den Gehalt an miteingeschlossenem Chlorbenzol korrigiert.

7.4.2. μ-Pyrazin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)-eisen(II) (60)

830 mg $TPPFe(pyz)_2$ (56) (1 mmol) und 10 ml Chlorbenzol werden 48 h bei 60° C gerührt. Der schwerlösliche Rückstand wird abfiltriert, mit zwei 5 ml Portionen Chlorbenzol und danach mit drei 10 ml Portionen Petrolether 60/90 gewaschen. Anschließend wird das Produkt 24 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum (0.5 Pa) getrocknet.

$(C_{48}H_{32}N_6Fe \cdot 0.75\ C_6H_5Cl)_n$

Ber.: C 75.73 H 4.33 N 10.13 Cl 3.19

Gef.: C 75.37 H 4.61 N 10.18 Cl 3.08

IR. Abb. 33, S. 81

TG/DTA: Tab. 4, S. 75

7.4.3. μ-4,4'-Bipyridin(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (61)

830 mg $TPPFe(py)_2$ (55) (1 mmol) und 4.7 g 4,4'-Bipyridin (30 mmol) werden für 24 h unter Rühren auf 260° C erhitzt, danach weitere 24 h bei 100° C gerührt. Das überschüssige

4,4'-Bipyridin wird anschließend bei 80° C im Hochvakuum (0.5 Pa) absublimiert.

$(C_{54}H_{36}N_6Fe)_n$ Ber.: C 78.63 H 4.4 N 10.19

Gef.: C 78.58 H 4.27 N 10.31

IR: Abb. 36, S. 84

TG/DTA: Tab. 4, S. 75

7.4.4. μ-4,4'-Bispyridylacetylen(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (62)

1 g $TPPFe(bpyac)_2$ (59) (1 mmol) und 20 ml Chlorbenzol werden 36 h unter Rühren auf 70° C erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des Rückstandes wird zweimal mit 5 ml Chlorbenzol und danach mit drei Portionen zu 5 ml Petrolether 60/90 gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum (1 Pa) bei Raumtemperatur getrocknet.

$(C_{56}H_{36}N_6Fe \cdot 0{,}25\ C_6H_5Cl)_n$

Ber.: C 78.75 H 4.28 N 9.58 Cl 1.01

Gef.: C 77.96 H 4.17 N 9.29 Cl 0.9

IR: Abb. 38, S. 86

TG/DTA: Tab. 4, S. 75

7.4.5. μ-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (64)

1 g $TPPFe(dabco)_2$.dabco (63) und 20 ml Chlorbenzol werden unter Rühren 36 h auf 70° C erwärmt. Die Lösung wird nach

dem Auskühlen mit 40 ml Petrolether 60/90 versetzt, der Rückstand abfiltriert und mehrmals mit Petrolether 60/90 gewaschen.

Anhand der TG-Daten läßt sich eine Zusammensetzung

$[TPPFe(dabco) \cdot 0{,}7\ dabco \cdot 0{,}4\ Chlorbenzol]_n$

berechnen.

Ber.: C 75.32 H 5.58 N 11.48 Cl 1.5

Gef.: C 74.74 H 5.31 N 11.27 Cl 0.8

IR: Abb. 40, S.89

TG/DTA: 215° - 320° C endotherm

7.4.6. μ-1,4-Diisocyanobenzol(5.10.15.20 tetraphenylporphinato)eisen(II) (66)

830 mg $TPPFe(py)_2$ (55) (1 mmol) und 150 mg 1,4-Diisocyanobenzol (1,1 mmol) werden mit 10 ml Chlorbenzol für 48 h bei 70° C gerührt. Das Produkt wird nach dem Abfiltrieren mehrmals mit 5 ml Portionen Petrolether 60/90 gewaschen.

$(C_{52}H_{32}N_6Fe \cdot 0{,}1\ C_6H_5Cl)_n$

Ber.: C 78.19 H 4.05 N 10.4 Cl 0.44

Gef.: C 77.89 H 4.13 N 10.15 Cl 0.4

IR: Abb. 42, S. 92

TG: Gesamtmassenverlust ≙ 16,0 %, ber. 16,1 %

DTA: 290° - 375° C, endotherm

7.5. Darstellung peripher substituierter Porphyrinderivate

7.5.1. 5.10.15.20 Tetra-p-nitrophenylporphyrin (67)

In einem 2 l Dreihalskolben werden 50 g p-Nitrobenzaldehyd (0.3 mol) unter Erwärmen in 1 l Eisessig gelöst. Danach läßt man vorsichtig 24 ml Pyrrol (23 g; 0.3 mol) dazutropfen und erhitzt 40 min bis zum Rückfluß. Nach beendeter Reaktion gibt man 150 ml Chloroform dazu, kühlt auf dem Eisbad auf ca. 35° C ab und filtriert ab. Der Rückstand wird mehrmals mit 200 ml Portionen DMF erhitzt und die heiße Lösung vorsichtig abdekantiert. Aus der DMF-Lösung fällt (67) nach dem Erkalten aus, durch Zugabe von Methanol wird die Ausfällung vervollständigt. Der schwarze Rückstand wird verworfen.

$C_{44}H_{26}N_8O_8$	Ber.:	C 66.49	H 3.30	N 14.10
(794.70)	Gef.:	C 65.44	H 3.45	N 13.72

IR: Abb. 43, S. 95

7.5.2. Bispyridin(5.10.15.20 tetra-p-nitrophenylporphyrinato)eisen(II) (68)

8 g p-NO_2TPP (67) (10 mmol) und 1.9 g Eisen(II)acetat (11 mmol) werden in 50 ml Pyridin gelöst und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Das aus der Lösung ausgefallene Rohprodukt (9.1 g; 88 %) wird anschließend in einem Soxhlet-Extraktor 2 d lang mit Pyridin extrahiert, bis die ab-

laufende Lösung farblos ist. Der schwarze Rückstand in der Extraktionshülse (2.2 g) wird verworfen, das Produkt 68 abfiltriert, mehrmals mit Methanol und Petrolether 60/90 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Entsprechend der TG enthält das Produkt noch 0.9 Mol Pyridin.

$C_{54}H_{34}N_{10}O_8Fe \cdot 0.9\ C_5H_5N$ (1006.72)

Ber.: C 65.16 H 3.59 N 14.16

Gef.: C 66.42 H 3.62 N 14.25

IR: Abb. 44, S. 97

TG: Gesamtmassenverlust ≙ 15,39 %, ber. 15,7 %

DTA: 155° - 215° C, endotherm

7.5.3. Bispyrazin(5.10.15.20 tetra-p-nitrophenyl-porphinato)eisen(II) (69)

1.1 g p-NO_2TPPFe (68) (1 mmol) und 4 g Pyrazin (50 mmol) werden 5 d bei 65° C gerührt. Der Überschuß an Ligand wird nach beendeter Reaktion im Hochvakuum (1 Pa) absublimiert.

$C_{52}H_{32}N_{12}O_8Fe$ (1008.72) Ber.: C 61.91 H 3.19 N 16.66

Gef.: C 62.42 H 3.33 N 17.88

IR: Abb. 45, S. 98

TG: Gesamtmassenverlust ≙ 15,8 %, ber. 15,8 %

DTA: 130° - 200° C, endotherm

7.5.4. μ-Pyrazin(5.10.15.20 tetra-p-nitrophenyl-porphinato)eisen(II) (70)

500 mg p-NO_2TPPFe(pyz)$_2$ (69) (0.5 mmol) und 10 ml Chlorbenzol werden 30 d bei 65° C gerührt. Das Produkt 70 wird nach beendeter Reaktion abfiltriert und mit Petrolether 60/90 gewaschen (3 x 5 ml).

Die Substanz ist, den TG/DTA-Daten zufolge, neben einem Anteil an Chlorbenzol noch zusätzlich mit einer nicht genau zu definierenden Menge an Monomeren (69) bzw. kurzkettigen Oligomeren durchsetzt.

Eine Berechnung des C,H,N-Gehalts ist daher nicht möglich.

IR: Abb. 46, S. 98

DT/DTA: 145° - 210° C, endotherm

7.6. Darstellung eines "gemischt-valenten" Tetraphenylporphinatoeisen(II,III)-Komplexes.

1 mmol TPPFe (52) (670 mg), 1 mmol TPPFeCl (700 mg) und 5 g Pyrazin (62 mmol) werden 48 h bei 65° C gerührt. Der Überschuß an Ligand wird nach dem Erkalten der Reaktionsmischung im Hochvakuum bei 0.5 Pa absublimiert.

Der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum nach ist der Komplex als eine Mischung aus TPPFe(pyz)$_2$ und TPPFeCl zu formulieren.

Ber.:	C 76.13	H 4.26	N 11.93	Cl 2.05
Gef.:	C 76.90	H 4.36	N 12.06	Cl 2.12

8. LITERATURVERZEICHNIS

1) H.K. Onnes, Comm.Leiden, Suppl. 34 (1913).

2) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys.Rev., 108, 1175 (1957).

3) H. Fröhlich, Phys.Rev., 79, 845 (1950).

4) a) L.R. Testardi, J.H. Wernick, W.A. Royer, Solid State Commun., 15, 1 (1974).

   b) J.R. Gavaler, M.H. Janoko, C.K. Jones, J.Appl.Phys., 45, 7 (1074).

5) a) D. Dew-Hughes, V.G. Rivlin, Nature, 250, 723 (1974).

   b) S. Geller, Appl.Phys., 7, 322 (1975).

6) W.A. Little, Phys.Rev., A 134, 1416 (1964).

7) J. Bardeen, J.Less Comm.Met., 62, 447 (1978).

8) K. Bechgaard, D. Jerome, Spektrum d. Wissenschaft, 9, 38 (1982).

9) F.L. Vogel, Synth.Met., 1, 1 (1979).

10) a) K. Bechgaard, C.S. Jakobsen, K. Martensen, H.J. Pedersen, N. Thorup, Solid State Commun., 33, 1119 (1980).

   b) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, J.Phys.Lett., 41, L 95 (1980).

   c) M. Ribault, G. Benedek, D. Jerome, K. Bechgaard, J.Phys.Lett., 41, L 397 (1980).

   d) K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott, J.Amer.Chem.Soc., 103, 2440 (1981).

11) I.F. Shchegolev, Phys.Stat.Sol., 12, 9 (1072).

12) E.B. Yagubski, M.L. Khidekel, Russ.Chem.Rev., 41, 1011 (1972).

13) T.W. Thomas, A.E. Underhill, Chem.Soc.Rev., 1, 39 (1972).

14) A.F. Garito, A.J. Heeger, Acc.Chem.Res., 7, 232 (1974).

15) E.P. Goodings, Endeavour, 34, 123 (1975).

16) W.D. Metz, Science, 190, 450 (1975).

17) R.C. Haddon, Nature 256, 394 (1975).

18) E.P. Goodings, Chem.Soc.Rev., 5, 95 (1976).

19) E.M. Engler, Chem.Techn., 4, 274 (1976).

20) Nachr.Chem.Techn., 24, 591 (1976).

21) M.J. Epstein, J.S. Miller, Prog.Inorg.Chem., 20, 1 (1976).

22) A.D. Yoffe, Chem.Soc.Rev., 5, 51 (1976).

23) J.J. Andre, A. Bieber, F. Gaultier, Ann.Phys., 1, 145 (1976).

24) A.J. Berlinsky, Cont.Phys., 17, 331 (1976).

25) G. Stucky, A. Schultz, J. Williams, Ann.Rev.Mat.Sci., 7, 301 (1977).

26) J.H. Krieger, Chem.Eng.News, 1977, 14.

27) J.H. Perlstein, Angew.Chem., 89, 534 (1977); Angew.Chem.Int.Ed., 16, 519 (1977).

28) J.O. Williams, Prog.Phys.Org.Chem., 12, 159 (1978).

29) Z.G. Zoos, J.Chem.Ed., 55, 546 (1978).

30) R.H. Friend, D. Jerome, J.Phys., C 12, 1441 (1979).

31) J.B. Torrance, Acc.Chem.Res., 12, 79 (1979).

32) M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, Chem.Rev., 79, 1 (1979).

33) A.J. Berlinsky, Rep.Prog.Phys., 42, 1243 (1979).

34) A.J. Epstein, J.S. Miller, Scient.Amer., 10, 52 (1979); Spektrum d.Wissenschaft, 12, 63 (1979).

35) J. Mort, Science, 208, 819 (1980).

36) J. Mort, Adv.Phys., 29, 367 (1980).

37) M. Hanack, Nachr.Chem.Techn., 28, 632 (1980).

38) M. Hanack, G. Pawlowski, Naturwiss., 69, 266 (1982).

39) H. Naarmann, Naturwiss., 56, 308 (1969).

40) H. Block, Adv.Polym.Sci., 33, 94 (1979).

41) G. Domanski, Funkschau, 23, 1137 (1978).

42) H.J. Keller, Umschau, 75, 543 (1975).

43) H. Krebs, Z.Naturforsch., 23a, 332 (1968).

44) H. Meier, Topics in Current Chem., 61, 87 (1976).

45) I.A. Misurkin, A.A. Ovchinnikov, Russ.Chem.Rev., 46, 967 (1977).

46) C.G. Overberger, Adv.Polym.Sci., 7, 113 (1970).

47) D.A. Seanor, Adv.Polym.Sci., 4, 317 (1965).

48) G.B. Street, K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1979, 854.

49) M. Stolka, D.M. Pai, Adv.Polym.Sci., 29, 1 (1978).

50) H. Toftlund, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1979, 837.

51) R.C. Wheland, J.Amer.Chem.Soc., 98, 3926 (1976).

52) D. Wöhrle, G. Kossmehl, G. Manecke, Makromol.Chem., 154, 111 (1972).

53) G.B. Street, T.C. Clarke, IBM J.Res.Develop., 25, 51 (1981).

54) K.J. Wynne, C.B. Street, Naval Research Reviews 1981, 37.

55) G. Wegner, Angew.Chem., 93, 352 (1981).

56) M.L. Khidekel, E.I. Zhilyaeva, Synth.Met., 4, 1 (1981).

57) a) A. Rembaum, R. Landel (Hrsg.), "Electrical Conduction Properties of Polymers", J.Pol.Sci., C 17, 1967.

b) W.A. Little (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on Organic Superconductors", J.Pol.Sci., C 29, 1970.

c) K. Masuda, M. Silver (Hrsg.), "Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors", Plenum Press, New York, 1974.

d) H.J. Keller (Hrsg.), "Low Dimensional Cooperative Phenomena", NATO ASI Ser., 7B, Plenum Press, New York, 1975.

e) H.G. Schuster (Hrsg.), "One Dimensional Conductors", Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York, 1975.

f) H.J. Keller (Hrsg.), "Chemistry and Physics of One Dimensional Metals", NATO ASI Ser., 25B, Plenum Press, New York, 1977.

g) L. Päl, G. Gruner, A. Janossy, J. Solyom (Hrsg.), "Organic Conductors and Semiconductors", Lecture Notes in Physics, 65, Springer, New York, 1977.

h) J.S. Miller, A.J. Epstein (Hrsg.), "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials", Ann.N.Y. Acad.Sci., 313, N.Y. Academy of Science, New York, 1979.

i) S. Barisic, A. Bjelis, J.R. Cooper, B. Leontic (Hrsg.), "Quasi One Dimensional Conductors", Lecture Notes in Physics, 96, Springer, New York, 1979.

j) G. Adler (Hrsg.), "Organic Solid State Chemistry", Mol.Cryst.Liq.Cryst., 50, 1979:

k) W.E. Hatfield (Hrsg.), "Molecular Metals", Plenum Press, New York, 1979.

l) L. Alcacer (Hrsg.), "The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids", NATO ASI, Reidel Publ., Dordrecht, 1980.

m) K. Carneiro (Hrsg.), "Proceedings from the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals", Chem.Scripta, 17, 1981.

n) Mat.Science Vol. VII, 1981.

o) Mol.Cryst.Liq.Cryst., Vol. 77, 79, 81, 83, 85, 86, (1981).

p) Polym.Prep., 23, 1982.

58) a) J.S. Miller (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds", Vol. 1, 2, Plenum Press, New York und London, 1982.

b) J.T. Devreese, V.E. Evrard, V.E. van Doren, "High Conducting One-Dimensional Solids", Plenum Press, New York, 1979.

59) a) F.L. Vogel (Hrsg.), "Synthetic Metals", Elsevier Sequoia, S.A. Lausanne, 1979.

60) a) C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", R. Oldenburg, München, Wien, J.Wiley, Frankfurt, 3. Auflage 1973.

60) b) F. Gutmann, L.E. Lyons, "Organic Semiconductors", J. Wiley, N.Y., London, Sydney, 1967.

c) W.J. Moore, "Der feste Zustand", Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, 1977.

61) Lexikon Technik und exakte Naturwissenschaften, Fischer, 1972, 1834.

62) P. Fielding, F. Gutmann, J.Chem.Phys., 26, 411 (1957).

63) C. Gerthsen, H. Kneser, Physik, 11. Auflage 1970, 509, Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y.

64) A.E. Joffe, Solid State Phys., 1, 1 (1959).

65) C.J. Schramm, R.P. Scaringe, D.R. Stoijakovic, B.M. Hoffmann, J.A. Ibers, T.J. Marks, J.Amer.Chem.Soc., 102, 6702 (1980).

66) L.B. Coleman, Rev.Sci.Instrum., 49, 58 (1978).

67) A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Synth.Met., 1, 101 (1979).

68) a) W.L. Shacklette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller, R.H. Baugham, Synth.Met., 1, 307 (1979).

b) C.K. Chiang, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 83, 407 (1979).

69) a) K.K. Kanajarra, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, Synth.Met., 1, 329 (1979).

b) A. Diaz. J.M. Vasquez Vallejo, A. Martinez Duran, IBM J.Res.Develop., 25, 42 (1981).

70) J.F. Rabolt, T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, J.R. Reynolds, G.B. Street, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1980, 347.

71) a) G. Wegner, Makromol.Chem., 145, 85 (1971).
b) G. Wegner, Makromol.Chem., 154, 35 (1972).
c) D. Bloor, L. Korski, G.C. Stevens, F.H. Preston, D.J. Ando, Mat.Science, 10, 1678 (1975).

72) J. Kommandeur. F.R. Hall, J.Chem.Phys., 34, 129 (1961).

73) G.A. Thomas, D.E. Schafer, F. Wudl, P.M. Horn, D. Rimai, J.W. Cook, D.A. Glocker, M.J. Skove, C.W. Chu, R.P. Groff, J.L. Gilson, R.C. Wheland, L.R. Melby, M.B. Salamon, R.A. Craven, G.de Pasquali, A.N. Bloch, D.O. Cowan, V.V. Walatka, R.E. Pyle, R. Gemmer, T.O. Poehler, G.R. Johnson, M.G. Miles, J.D. Wilson, J.P. Ferraris, T.F. Finnegan, R.J. Warmack, V.F. Raaen, D. Jerome, Phys.Rev., B 13, 5105 (1976).

74) K. Krogmann, Angew.Chem., 81, 10 (1969).

75) A.E. Underhill, D.M. Watkins, Chem.Soc.Rev., 9, 429 (1980).

76) D. Wöhrle, Adv.Polym.Sci., 50, 47 (1983).

77) J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen, B.M. Hoffmann, Struct.and Bond., 50, 1 (1982).

78) A.A. Berlin, A.J. Sherle, Russ.Chem.Rev., 48, 1125 (1979).

79) A.F. Scott, J.Phys.Chem., 30, 577 (1926).

80) M. Cowie, A. Gleizes, G.W. Grinkewich, D.W. Kalina, M.S. McClure, R.P. Scaringe, R.C. Teitelbaum, S.L. Ruby, J.A. Ibers, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, J.Amer.Chem.Soc., 101, 2921 (1979).

81) J. Martinsen, R.L. Greene, S.M. Palmer, B.M. Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc., 105, 677 (1983).

82) K. Ukei, Acta Cryst., B 29, 2290 (1973).

83) Y. Iyechika, K. Yakuski, J. Ikemoto, H. Kuroda, Acta Cryst., B 36, 766 (1982).

84) a) R.D. Joyner, M.E. Kenney, J.Amer.Chem.Soc., 82, 5790 (1960).

b) W.J. Kroenke, L.E. Sutton, R.D. Joyner, M.E. Kenney, Inorg.Chem., 2, 1064 (1963).

c) J.N. Esposito, L.E. Sutton, M.E. Kenney, Inorg.Chem., 6, 1116 (1967).

85) a) G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol.Chem., 175, 714 (1974).

b) M. Hartmann, G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol.Chem., 176, 831 (1975).

c) G. Meyer, M. Hartmann, D. Wöhrle, Makromol.Chem., 176, 1919 (1975).

86) K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, T.J. Marks, J.Amer.Chem. Soc., 101, 7071 (1979).

87) C.W. Dirk, E.A. Mintz, K.F. Schoch, T.J. Marks, J.Makromol.Sci.Chem., A 16, 275 (1981).

88) K.F. Schoch, Ph.D. Thesis, North Western University, Evanston, 1982.

89) T.J. Marks, K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, Synth.Met., 1, 337 (1980).

90) C.W. Dirk, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Org.Coat.Plast.Chem., 43, 656 (1980).

91) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Polym.Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 23, 124 (1982).

92) P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, J.Makromol.Sci.Chem., A 16, 299 (1981).

93) R.S. Nohr, P.M. Kuznesof, K.J. Wynne, M.E. Kenney, D.G. Siebenman, J.Amer.Chem.Soc., 103, 4371 (1981).

94) A.W. Webb, P. Brant, R.S. Nohr, D.C. Weber, Polym. Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 23, 127 (1982).

95) K.J. Wynne, R.S. Nohr, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 81, 243 (1982).

96) P. Brant, R.S. Nohr, K.J. Wynne, D.C. Weber, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 81, 255 (1982).

97) R.S. Nohr, P. Brant, D. Weber, K.J. Wynne, Polym.Prep., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 23, 129 (1982).

98) R.S. Nohr, K.J. Wynne, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1981, 1210.

99) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, Z.Naturforsch., 38b, 378 (1983).

100) O. Schneider, J. Metz, M. Hanack, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 81, 273 (1982).

101) a) J. Metz, Dissertation, Tübingen 1983.
b) J. Metz, M. Hanack, J.Amer.Chem.Soc., 105, 828 (1983).

102) G. Pawlowski, Dissertation, Tübingen 1981.

103) C.L. Honeybourne, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1982, 744.

104) a) K. Fischer, Diplomarbeit, Tübingen 1981.
b) K. Fischer, M. Hanack, Chem.Ber., 116, 1860 (1983).

105) M. Hanack, F.F. Seelig, J. Strähle, Z.Naturforsch., 34a, 983 (1979).

106) F.F. Seelig, Z.Naturforsch., 34a, 986 (1979).

107) R.P. Linstead, M. Whalley, J.Chem.Soc., 1952, 4839.

108) a) K. Mitulla, M. Hanack, Z.Naturforsch., 35b, 1111 (1980).

b) K. Mitulla, Dissertation, Tübingen 1981.

c) M. Hanack, K. Mitulla, O. Schneider, Chem.Scripta, 17, 139 (1981).

109) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, Chem.Ber., 115, 2836 (1982).

110) M. Mezger, Diplomarbeit, Tübingen 1980.

111) H.J. Schulze, Diplomarbeit, Tübingen 1981.

112) R. Taube, H. Drevs, Z.Anorg.Allg.Chem., 429, 5 (1977).

113) W. Kobel, Diplomarbeit, Tübingen 1980.

114) a) A. Segnitz, Organo-Titan-Verbindungen, in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/7, S. 265 ff (1975).

b) P.C. Wailes, R.S.P. Coutts, H. Weigold, Organometallic Chemistry of Titanium, Zirkonium and Hafnium, Academic Press , N.Y., London, 1974.

115) a) S. Ahrland, Struct. and Bonding, 1, 207 (1968).

b) R.G. Pearson, J.E. Edwards, J.Amer.Chem.Soc., 84, 16 (1963).

c) R.G. Pearson, J.Amer.Chem.Soc., 85, 3533 (1964).

116) G. Schneider, Dissertation, Tübingen 1983.

117) A. Datz, Arbeiten zur Dissertation.

118) F.F. Seelig, Z.Naturforsch., 37a, 1158 (1980).

120) H. Taube in loc.cit. 57)h) S. 481.

121) T.J. Meyer in loc.cit. 57)h) S. 497.

122) M.S. Haddad, D.N. Hendrickson, J.P. Cannady, R.S. Drago, D.S. Bieksza, J.Amer.Chem.Soc., 101, 898 (1979).

123) C. Creutz, H. Taube, J.Amer.Chem.Soc., 91, 3988 (1969).

124) a) E.R. Krausz, C. Burton, J. Broomhead, Inorg.Chem., 20, 434 (1981).

b) S.B. Piepko, E.R. Krausz, P.N. Schatz, J.Amer.Chem. Soc., 100, 2996 (1978).

125) J.W. Lauker, Inorg.Chim.Acta, 39, 119 (1980).

126) R. Hoffmann, A. Imamura, W.J. Hehre, J.Amer.Chem.Soc., 90, 1499 (1968).

127) a) M. Tanner, A. Ludi, Chimia 34, 23 (1980).

b) M. Tanner, A. Ludi, Inorg.Chem., 20, 2348 (1981).

128) J.E. Sutton, H. Taube, Inorg.Chem., 20, 3125 (1981).

129) O. Schneider, T.J. Marks, persönliche Mitteilungen.

130) F.F. Seelig, persönliche Mitteilung.

131) J. Koch, Diplomarbeit, Tübingen 1981.

132) a) R. Müller, D. Wöhrle, Makromol.Chem., 179, 2161 (1978).

b) R. Müller, D. Wöhrle, Makromol.Chem., 176, 2775 (1975).

133) A. Datz, Diplomarbeit, Tübingen 1981.

134) F. Kubel, J. Strähle, Z.Naturforsch., 36b, 441 (1981).

135) L.E. Sutton, M.E. Kenney, Inorg.Chem., 6, 1869 (1967).

136) R. Willstätter, A. Stoll, Investigations on Chlorophyll, Science Press, Lancaster, Ohio (1928).

137) H. Fischer, H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Bd.I, IIi (1934, 1937).

138) H. Fischer, A. Stern, Die Chemie des Pyrrols, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Bd. IIii (1940).

139) R. Lemberg, J.W. Legge, Haematin Compounds and Bile Pigments, Interscience, New York (1949).

140) K.M. Smith, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam (1975).

141) D. Dolphin, The Porphyrins, Vol. I-VII, Academic Press, N.Y., San Francisco, London 1978.

142) IUPAC-rules for nomenclature, J.Amer.Chem.Soc., 82, 5582 (1960).

143) H.W. Whitlock, R. Hanauer, J.Org.Chemistry, 33, 2169 (1968).

144) P. Rothemund, J.Amer.Chem.Soc., 57, 2010 (1935).
--, A.R. Menotti, ibid., 63, 267 (1941).

145) A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, J.Org.Chemistry, 32, 476 (1967).

146) G.M. Badger, R.A. Jones, R.L. Laslett, Austral.J.Chem., 17, 1028 (1964).

147) D. Dolphin, J.heterocycl.Chem., 7, 275 (1970).

148) J.H. Fuhrhop, Angew.Chem., 86, 363 (1974).

149) W. Kuhn, Kolloid-Z., 68, 2 (1934).

150) D. Mauzerall, J.Amer.Chem.Soc., 82, 2605 (1960).

152) S. Silvers, A. Tulinksky, J.Amer.Chem.Soc., 86, 927 (1964).
--, --, J.Amer.Chem.Soc., 89, 3331 (1967).

152) M.J. Hamor, T.A. Hamor, J.L. Hoard, J.Amer.Chem.Soc., 86, 1938 (1964).

153) E.B. Fleischer, Acc.Chem.Res., 3. 105 (1970).

154) P. Rothemund, J.Amer.Chem.Soc., 57, 2179 (1935).

155) R.B. Woodward, Ind.Chim.Belge, 1962, 1293.

156) D. Ostfeld, M. Tsutsui, Acc.Chem.Res., 7, 52 (1974).

157) A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, J.inorg.nucl.Chem., 32, 2443 (1970).

158) W. Schneider, Structure and Bonding, 23, 123 (1975).

159) K. Tatsumi, R. Koffmann, J.Amer.Chem.Soc., 103, 3328 (1981).

160) J.P. Collmann, R.R. Gagne, C.A. Reed, T.R. Halbert, G. Lang, W.T. Robinson, J.Amer.Chem.Soc., 97, 1427 (1975).

161) J.P. Collmann, F. Basolo, E. Bunnenberg, T.J. Collins, J.H. Dawson, P.E. Ellis, jr., M.L. Marrocco, A. Moscowitz, J.L. Sessler, T. Szymansik, J.Amer.Chem.Soc., 103, 5636 (1981).

162) W.R. Scheidt, C.A. Reed, Chem.Rev., 81, 543 (1981).

163) loc.cit. 140) S. 157-271.

164) S.M. Husain, J.G. Jones, Inorg.Nucl.Chem.Lett., 10, 105 (1974).

165) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG, Darmstadt, S. 31

166) E.B. Fleischer, T.S. Srivastava, J.Amer.Chem.Soc., 91, 2403 (1969).

167) a) K.M. Kadish, D. Schaeper, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1980, 1273.

b) D. Lexa, J.M. Saveant, J.Amer.Chem.Soc., 104, 3503 (1982).

c) D. Brault, M. Rougée, M. Momenteau, J.Chim.Phys. Physicochim.Biol., 68, 1621 (1971).

168) T.G. Spiro, J.M. Burke, J.Amer.Chem.Soc., 98, 5482 (1976).

169) B.B. Wayland, L.F. Mehne, J. Swartz, J.Amer.Chem.Soc., 100, 2379 (1978).

170) I.A. Cohen, C. Jung, T. Governo, J.Amer.Chem.Soc., 94, 3003 (1972).

171) D. Brault, M. Rougée, Biochemistry 13, 4591 (1974).

172) R. Bonnett, M.J. Dimsdale, J.Chem.Soc., Perkin Trans.I, 2541 (1972).

173) L.M. Epstein, D.K. Straub, C. Maricondi, Inorg.Chem., 6, 1720 (1967).

174) J. DelGaudio, G.N. LaMar, J.Amer.Chem.Soc., 100, 1112 (1978).

175) L.J. Radonovich, A. Bloom, J.L. Hoard, J.Amer.Chem. Soc., 94, 2073 (1972).

176) H. Kobayashi, Y. Yanagawa, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 450 (1972).

177) H.D. Hardt, W. Möller, Z.Anorg.Allg.Chem., 313, 57 (1961).

178) Der subjektive Farbeindruck hängt stark von der Größe der Kristalle ab; fast alle TPPFe(II)-Derivate zeigen eine ähnliche tiefblaue Farbe, der subjektive Farbeindruck wird daher nur noch erwähnt, wenn die Verbindung ein davon abweichendes Verhalten zeigt.

179) D.H. Chin, Dissertation, Ann Arbor, Michigan, 1979.

180) D. Mansuy, J.P. Battioni, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1982, 638.

181) W.R. Scheidt, M.E. Frisse, J.Amer.Chem.Soc., 97, 17 (1975).

182) M. Rougée, D. Brault, Biochemistry 14, 4100 (1975).

183) W.R. Scheidt, Acc.Chem.Res., 10, 339 (1979).

184) D.M. Collins, R. Countryman, J.L. Hoard, J.Amer.Chem. Soc., 94, 2066 (1972).

185) O. Schneider, M. Hanack, Chem.Ber., 116, 2o88 (1983).

186) O. Schneider, M. Hanack, Angew.Chem., 94, 68 (1982).

187) D.W. Thomas, A.E. Martell, J.Amer.Chem.Soc., 78, 1335 (1956).

188) a) L.L. Gladkov, A.T. Gradyushko, A.M. Shulga, K.N. Solovyov, A.S. Starukhin, J.Mol.Struct., 47, 463 (1978).

b) K.N. Solovyov, L.L. Gladkov, A.T. Gradyushko, N.M. Ksenofontovoa, A.M. Shulga, A.S. Starukhin, J.Mol.Struct., 45, 267 (1978).

189) D.W. Thomas, A.E. Martell, J.Amer.Chem.Soc., 81, 5111 (1958).

190) M. Kozuka, K. Nakamoto, J.Amer.Chem.Soc., 103, 2162 (1981).

191) J. Kincaid, K. Nakamoto, J.Inorg.Nucl.Chem., 37, 85 (1975).

192) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Spectrochim.Acta, 38A, 1265 (1982).

193) R.C. Lord, A.L. Marston, F.A. Miller, Spectrochim.Acta, 9, 113 (1957).

194) M. Goldstein, W.D. Unsworth, Spectrochim.Acta, 27A, 1055 (1971).

195) S.A. Adeyemi, E.C. Johnson, F.J. Miller, T.S. Meyer, Inorg.Chem., 12, 2371 (1973).

196) J. Zarembowitch, L. Sebagh, J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 4113 (1973).

197) H.E. Toma, P.S. Santos, Can.J.Chem., 55, 3549 (1977).

198) A.J. Popov, J.C. Marshall, F.B. Stute, W.B. Person, J.Amer.Chem.Soc., 83, 3586 (1961).

199) L. Corrsin, B.J. Fax, R.C. Lord, J.Chem.Phys., 21, 1170 (1953).

200) R.C.C. St.George, L. Pauling, Science, 114, 629 (1951).

201) T.G. Traylor, M.J. Mitchell, S. Tsuchiya, D.H. Campbell, D.V. Stynes, N. Koga, J.Amer.Chem.Soc., 103, 5234 (1981).

202) T.G. Traylor, D.V. Stynes, J.Amer.Chem.Soc., 102, 5938 (1980).

203) G.B. Jameson, J.A. Ibers, Inorg.Chem., 18, 1200 (1979).

204) A.C. Sarapu, R.F. Fenske, Inorg.Chem., 14, 247 (1975).

205) D.V. Stynes, Inorg.Chem., 16, 1170 (1977).

206) J.W. Buchler, W. Kokisch, P.D. Smith, Struct. and Bonding, 34, 79 (1978).

207) a) J.O. Alben, S.S. Choi, A.D. Adler, W.S. Caughey, Ann.N.Y.Sci.Acad.Sci., 206, 278 (1973).

b) J.O. Alben, W.S. Caughey, Biochemistry, 7, 175 (1968).

208) a) G.M. Brown, F.R. Hopf, J.A. Ferguson, T.J. Meyer, D.G. Whitten, J.Amer.Chem.Soc., 95, 5939 (1973).

b) K.M. Kadish, M. Morrison, J.Amer.Chem.Soc., 98, 3326 (1976).

209) I.I. Dilung, E.J. Kapinus, Russ.Chem.Rev., 47, 43 (1978).

210) J.H. Fuhrhop, Struct. and Bonding, 18, 1 (1974).

211) J.R. Platt, J.Chem.Phys., 43, 252 (1953).

212) loc.cit. 141), Vol. III, S. 1-165.

213) J.H. Fuhrhop, M. Baccouche, M. Bünzel, Angew.Chem., 92, 320 (1980).

214) L.J. van der Pauw, Philips Technische Rundschau, 20, 230 (1958).

215) Der Unterschied der hier aufgelisteten Leitfähigkeiten zu den bisher in der Literatur veröffentlichten Daten [185,186] rührt von einer verbesserten, modifizierten Meßanordnung her.

216) J.P. Collman, F. Basolo, E. Bunnenberg, T.J. Collins, J.H. Dawson, P.E. Ellis, jr., M.L. Marroco, A. Moscowitz, J.L. Sessler, T. Szymanski, J.Amer.Chem.Soc., 103, 5636 (1981). Veröffentlicht wurden nur die UV-Daten in Benzol oder Toluol-Lösung.

217) A. Wolberg, J. Manassen, J.Amer.Chem.Soc., 92, 2982 (1970).

218) W. Schöniger, Microchim.Acta, 1955, 128; 1956, 869.

219) Th. Leipert, Microchem.Pregl.Festschrift, 1929, 266.

220) J.A. Riddick, W.B. Bunger, "Organic Solvents", 3. Auflage, Wiley Interscience, New York, 1977.

221) E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava, A. Chetterjee, J.Amer.Chem.Soc., 93, 3162 (1971).

222) A. Treibs, N. Häberle, Liebigs Annalen, 718, 202 (1968).

223) G.H. Barnett, M.F. Hudson, K.M. Smith, J.Chem.Soc., Perkin I, 1401 (1975).

224) I. Ugi, DAS 1158500, 6. April 1962.

LEBENSLAUF

Martin Günter Mezger, geboren am 19. Mai 1951 in Reutlingen, Sohn des Modellbaumeisters Albert Mezger und seiner Ehefrau Elli, geb. Lutz.

1958 - 1962	Hermann-Kurz-Volksschule Reutlingen
1962 - 1970	Johannes-Kepler-Gymnasium Reutlingen
27.6.1970	Reifeprüfung
1.7.1970 - 2.11.1971	Wehrdienst
ab November 1971	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
15.2.1980	Diplom
	Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema:
	Darstellung von bisaxialen Alkinylporphinato-metall-Verbindungen
Feb. 1980 - Dez. 1982	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Braun, Breitmaier, Brendle, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Kneifel, König, Kraus, Krüger, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Meier, Eu. Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pracht, Rau, Rieker, Rüdorff, Rundel, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil.

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21